Ⅰ　底質採取法

1.　採取時期

底質中に含まれる物質が、水利用に悪影響を及ぼす時期を含めることを原則とし、当該水域につき水質調査が予定されている場合は、水質調査の実施時期に合わせることが望ましい(1)。

頻度は、原則年 1 回以上行うものとする。ただし、季節的変動等、考慮すべき物質については採取回数の適宜増加が望ましい(2)。

注(1)　窒素・りんについては夏季に調査することが望ましい。

注(2)　農薬については散布時期を考慮して、必要に応じて、年 2 回以上とする。

2.　採取地点

2.1　概況調査

海域、湖沼においては、調査対象水域の規模及び予想される汚染の程度に応じて均等に 2～6km メッシュで採取地点を設けるものとする。

河川及び水路においては環境基準点を基本としながら、流域の特性に合わせてサンプリング地点を適宜増加することが望ましい。

2.2　精密調査

海域、湖沼においては、調査対象水域に 200～300m メッシュで採取地点を設定するものとし、河口部等の堆積汚泥の分布状況が変化しやすい場所等においては、必要に応じて地点を増加するものとする。

河川及び水路においては、幅の広いときにあっては 50m メッシュで、幅の狭いときにあっては、流下方向 50m ごとに汚泥の堆積しやすい場所を採取地点とし、水域の状況等により適宜地点を増加する。

3.　採取方法

2 の各採取地点において、エクマンバージ型採泥器またはこれに準ずる採泥器(3)によって、原則底質表面から 10cm 程度の底質を３回以上採取し、それらを混合して試料とする。

なお、深さ方向の調査が必要な場合には、柱状試料を各層から採取することとする。表層の情報を得たい場合には、底質表面から 10cm 程度の底質を混合したものを試料とする。なお、採取は１回でも差し支えない。

注(3)　エクマンバージ型採泥器での採取が困難な場合は、これに準ずる採泥器を使用するものとし、底質の状態、採取層厚等の情報を記録する。

4.　採取時に実施すべき事項

採取日時、採取地点（図示すること）、採取方法（使用した採泥器の種類、大きさ）、底質の状態（堆積物、砂、シルト等の別、色、pH、臭気等）は直ちに観測測定し記録する。また、柱状採取の場合は、コアの深さも記録する。なお、調査の目的に応じてその他の項目を適宜追加する。

採取地点の主な物理化学的情報等（水分、強熱減量、粒度組成、全有機炭素、硫化物等）を分析することが望ましい。

5.　採取時の試料の調製

採取試料を清浄なバット等（測定対象物質等の物質の吸着、溶出等がない材質（ポリエチレン製、ステンレス製等）のものを使用する）に移し、小石、貝殻、動植物片などの異物を除いた後、均等に混合し、その 500～1,000g を清浄なびん、袋等（測定対象物質等の物質の吸着、溶出等が

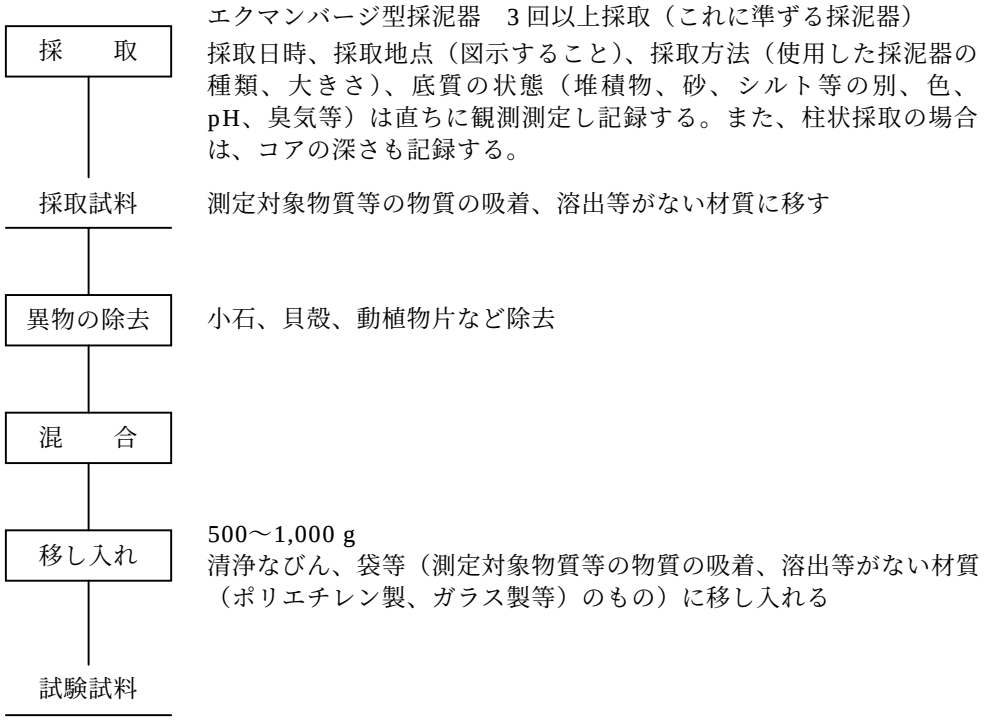
ない材質（ポリエチレン製、ガラス製等）のもの）に入れて 4℃以下に保冷して、実験室に持ち帰るものとする(4)(5)。

試料はできるだけ速やかに分析する。直ちに分析が行えない場合には、遮光した状態において4℃以下で保存することとする。

注(4)　硫化物は不安定で空気にさらされると揮散したり酸化分解されたりするので、亜鉛アンミン溶液を加え、現地で固定する。この保存方法をとった場合でも、できるだけ速やかに分析を行う。固定方法の詳細をⅡ4.3 硫化物に示す。

注(5)　揮発性有機化合物（VOC）の試料採取は、他の対象項目の分析試料とは別試料として取り扱う。採泥器で採取した試料は、採泥器内で水切りを行い、小石、貝殻、動植物片など目視できる固形物を含まないよう混和して、速やかにガラス製容器等に移し入れ空隙が残らないよう密封する。

6. 採取フローシート



表Ⅰ　分析項目別の試料容器・試料保管方法（容器のグループ分けと保管の種類分け）

分析項目	試料容器の種類[a]	固定方法	保管方法[b]
乾燥減量	P，G	無処理	4℃あるいは凍結保存
強熱減量	P，G		4℃あるいは凍結保存
硫化物	P，G[c]	亜鉛アンミンによる固定	4℃保存
COD	P，G	無処理	4℃あるいは凍結保存
窒素	P，G		4℃あるいは凍結保存
全リん	P，G		4℃あるいは凍結保存
全有機炭素	P，G		4℃あるいは凍結保存
シアン化合物	P，G		4℃あるいは凍結保存
ふっ素化合物	P，G		4℃あるいは凍結保存
ヘキサン抽出物質	G		4℃あるいは凍結保存
金属類	P，G		4℃あるいは凍結保存
クロム	P，G		4℃あるいは凍結保存
ほう素	P		4℃あるいは凍結保存
総水銀	P，G		4℃あるいは凍結保存
アルキル水銀	P，G		4℃あるいは凍結保存
揮発性有機化合物（VOC）	G[c]		4℃の冷暗所保存。試料容器をチャック付ポリエチレン袋等で密封し、逆さま（口が下向き）の状態にしておく。
農薬	G		4℃あるいは凍結保存
有機塩素系農薬　等	G		4℃あるいは凍結保存
界面活性剤等	G		4℃あるいは凍結保存
PCB	G		4℃あるいは凍結保存
有機スズ化合物	G		4℃あるいは凍結保存
ベンゾ[a]ピレン (BaP) スチレン２量体 スチレン３量体	G		4℃あるいは凍結保存
ベンゾフェノン 4－ニトロトルエン	G		4℃あるいは凍結保存
フタル酸エステル類	G		4℃あるいは凍結保存
アジピン酸ジ－2－エチルヘキシル(DEHA)	G		4℃あるいは凍結保存
フェノール類	G		4℃あるいは凍結保存
エストラジオール類	G		4℃あるいは凍結保存

注）

a)　試料容器にはポリエチレン瓶(P)またはガラス瓶(G)を用いる。新品の場合、洗剤、水道水で洗い、必要に応じて温硝酸(1+10)や温塩酸(1+5)で洗い、更に水で洗浄する。再使用はなるべく避ける。

　微量有機化合物を分析するための試料容器、ガラス瓶(G)の洗浄は次のとおりである。洗剤、水、アセトン、ヘキサンの順で洗浄した後、200℃で 2 時間以上加熱し、放冷後密栓する。洗浄の際、ブラシは使用しない。

b)　分析は試料採取後直ちに行う。分析を直ちに行えない場合の保管方法を示す。

c)　空隙が残らないよう密封する。

（参考）　間隙水の抽出方法について

底質の間隙水を測定することは、その近傍の水環境を把握するために重要であるので、参考として抽出方法を記載する。

間隙水を底質から抽出する方法として、遠心分離法、加圧ろ過法、透析膜法、吸引法の 4 つに大別される。

遠心分離法、加圧ろ過法は、底質を採取してから操作を行うため、目的成分が変質する可能性がある。その点、透析膜法、吸引法は現場で直接採取できるのでその可能性が少ない。

しかし、干潟など水深のない地点では、調査時間に限定されなければ透析膜法が最善であるが、水深がある程度ある地点では、泥深があいまいになり採取者によるバラツキが起こりやすい。

このようにどの方法も一長一短があるため、測定する項目や調査目的によって抽出方法を選ぶ必要がある。

a) 遠心分離法

採取は柱状採取を行うことを前提とし、コアサンプルの上澄水をサイホン・ピペットで抜き取り、必要な泥層を各層から採取する。採取した底質は、密閉製容器を用いて保存する。

保存時間はできるだけ短く、採取後速やかに抽出処理を行う。

遠心沈殿管（遠沈管）は、密栓のできるもの（ステンレス製、ポリカーボネート製、ガラス製分析に際し、汚染を受けないもの）を用い、現場泥温、3,000～5,000rpm、20 分程度（上澄水が透明になるまで）遠心分離を行う。ガラス製遠沈管を用いる場合は 3,000 回転までとし、それ以上の回転数の場合はステンレス、テフロン、ポリプロピレン製等を用いる。

遠心分離後、上澄水を速やかに密栓をすることができる容器に移し、分析はできるだけ速やかに行う。

上澄水が濁っている場合には、上澄水をあらかじめろ紙を装着したろ紙ホルダーを接続しておいたガラス製注射筒に移し、注射筒の内筒を押し、ろ液を分取し、間隙水の試料とする。

b)　加圧ろ過法

採取は柱状採取を行うことを前提とし、コアサンプルの上澄水をサイホン・ピペットで抜き取り、必要な泥層を各層から採取する。採取した底質は、密閉性容器を用いて保存する。

保存時間はできるだけ短く、採取後速やかに抽出処理を行う。

内部をテフロンコーティングしたステンレス製の容器を用い、現場泥温で油圧、ガス圧もしくは、ボルト方式により加圧ろ過した溶液を間隙水の試料とする。

c)　透析膜法

蒸留水を満たした透析膜のバッグをサンプラーにセットし、堆積層に挿入する。

間隙水の濃度と平衡になるよう一定時間放置後、間隙水の試料とする。

d)　吸引法

堆積層（砂質層のみに適用）に多孔性のパイプまたはエアストーンを挿入し、浸透水を注射筒や減圧ろ過器等を用いて吸引し間隙水の試料とする。

抽出方法の詳細は、参考図書を参照

参考図書

半田暢彦：湖沼調査法，初版，古今書院，東京，1987，pp127

西条八束･三田村緒佐武：新編湖沼調査法，初版第三刷，講談社ｻｲｴﾝﾃｨﾌｨｸ，東京，1997，pp205－206

寒川喜三郎･日色和夫：最新の底質分析と化学動態，初版，技報堂出版，東京，1996，pp28－39

増澤敏行：沿岸環境調査マニュアル，初版，恒星社厚生閣，東京，1986，pp74－77

Ⅱ　分析方法

1. 結果の表示

原則として、4.1 乾燥減量の操作を行って得られた乾燥試料当たりの濃度（mg/kg、μg/kg または mg/g）で、有効数字を 2 桁とし、原則として 3 桁目以下を切り捨てる。ただし、乾燥試料当たりの計算に用いる乾燥減量は有効数字を 3 桁とする。表 1－1 に各分析項目の検出下限値を示す。

表 1－1　各分析項目の検出下限値　その 1

分析項目		単位	検出下限値
一般項目	乾燥減量	%	0.1**(精度)**
	強熱減量	%	0.1**(精度)**
	硫化物	mg/g	0.01
	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（ＣＯＤsed）	mg/g	0.1
	全窒素	mg/g	0.01
	アンモニア態窒素	mg/g	0.01
	亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素	mg/g	0.01
	全りん	mg/g	0.01
	全有機炭素	mg/g	0.1
	シアン化合物	mg/kg	1
	ふっ素化合物	mg/g	0.02
	ヘキサン抽出物質	mg/g	0.1
金属類	カドミウム	mg/kg	0.1
	鉛	mg/kg	0.5
	銅	mg/kg	0.5
	亜鉛	mg/kg	5
	鉄	mg/kg	5
	マンガン	mg/kg	5
	ニッケル	mg/kg	0.5
	モリブデン	mg/kg	0.5
	ひ素	mg/kg	0.2
	セレン	mg/kg	0.2
	アンチモン	mg/kg	0.2
	総クロム	mg/kg	5
	六価クロム	mg/kg	0.5
	ほう素	mg/kg	0.5
	総水銀	mg/kg	0.01
	アルキル水銀	mg/kg	0.01

表 1－1　各分析項目の検出下限値　その 2

分析項目		単位	検出下限値
揮発性有機化合物	ジクロロメタン	μg/kg	1
（ＶＯＣ）	四塩化炭素	μg/kg	1
	1,2-ジクロロエタン	μg/kg	1
	1,1-ジクロロエチレン	μg/kg	1
	シス-1,2-ジクロロエチレン	μg/kg	1
	1,1,1-トリクロロエタン	μg/kg	1
	1,1,2-トリクロロエタン	μg/kg	1
	トリクロロエチレン	μg/kg	1
	テトラクロロエチレン	μg/kg	1
	1,3-ジクロロプロペン	μg/kg	1
	ベンゼン	μg/kg	1
	クロロホルム	μg/kg	1
	トランス-1,2-ジクロロエチレン	μg/kg	1
	1,2-ジクロロプロパン	μg/kg	1
	p-ジクロロベンゼン	μg/kg	1
	トルエン	μg/kg	1
	キシレン	μg/kg	1
	1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン(DBCP)	μg/kg	1
	スチレン	μg/kg	1
	n-ブチルベンゼン	μg/kg	1
農薬（ＧＣ／ＭＳ）	シマジン（CAT）	μg/kg	1
	チオベンカルブ	μg/kg	1
	ジクロルボス（DDVP）	μg/kg	1
	フェノブカルブ（BPMC）	μg/kg	1
	プロピザミド	μg/kg	1
	ダイアジノン	μg/kg	1
	イプロベンホス（IBP）	μg/kg	1
	フェニトロチオン（MEP）	μg/kg	1
	イソプロチオラン	μg/kg	1
	クロルニトロフェン（CNP）	μg/kg	1
	ＥＰＮ	μg/kg	1
	アトラジン	μg/kg	1
	メトリブジン	μg/kg	1
	カルバリル	μg/kg	1
	アラクロール	μg/kg	1
	エチルパラチオン	μg/kg	1
	マラチオン	μg/kg	1
	ニトロフェン	μg/kg	1
	トリフルラリン	μg/kg	1
	シペルメトリン	μg/kg	5
	エスフェンバレレート	μg/kg	5
	フェンバレレート	μg/kg	5
	ペルメトリン	μg/kg	1
	ビンクロゾリン	μg/kg	1

表 1－1　各分析項目の検出下限値　その 3

分析項目		単位	検出下限値
界面活性剤	陰イオン界面活性剤（MBAS）	mg/kg	1
	陰イオン界面活性剤（HPLC 法）	mg/kg	1
	非イオン界面活性剤	mg/kg	0.05
全 PCBs [GC/ECD]		mg/kg	0.01
PCB	一塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
[四重極 MS(高分解能 MS)]	二塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	三塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	四塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	五塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	六塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	七塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	八塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	九塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
	十塩化ビフェニル	μg/kg	0.5(0.005)
有機塩素化合物	α－ＨＣＨ	μg/kg	1
	β－ＨＣＨ	μg/kg	1
	γ－ＨＣＨ（リンデン）	μg/kg	1
	δ－ＨＣＨ	μg/kg	1
	p,p'－ＤＤＴ	μg/kg	1
	p,p'－ＤＤＥ	μg/kg	1
	p,p'－ＤＤＤ	μg/kg	1
	メトキシクロル	μg/kg	1
	ケルセン（ディコホル）	μg/kg	1
	アルドリン	μg/kg	1
	ディルドリン	μg/kg	1
	エンドリン	μg/kg	1
	エンドサルファンⅠ	μg/kg	1
	エンドサルファンⅡ	μg/kg	1
	ヘプタクロル	μg/kg	1
	ヘプタクロルエポキシド	μg/kg	1
	trans-クロルデン	μg/kg	1
	cis-クロルデン	μg/kg	1
	オキシクロルデン	μg/kg	1
	trans-ノナクロル	μg/kg	1
	cis-ノナクロル	μg/kg	1
	ヘキサクロロベンゼン（ＨＣＢ）	μg/kg	1
	オクタクロロスチレン	μg/kg	1
ポリ臭化ビフェニル	一臭化ビフェニル	μg/kg	1
（ＰＢＢ）	二臭化ビフェニル	μg/kg	1
	三臭化ビフェニル	μg/kg	1
	四臭化ビフェニル	μg/kg	1
	五臭化ビフェニル	μg/kg	1
	六臭化ビフェニル	μg/kg	1
	十臭化ビフェニル	μg/kg	5
ベンゾ[a]ピレン (B[a]P)		μg/kg	1

表 1－1　各分析項目の検出下限値　その 4

分析項目		単位	検出下限値
有機スズ化合物	トリブチルスズ化合物	μg/kg	0.3
	トリフェニルスズ化合物	μg/kg	0.3
芳香族有機化合物	ベンゾ[a]ピレン (B[a]P)	μg/kg	1
	スチレン２量体	μg/kg	1
	スチレン３量体	μg/kg	1
	ベンゾフェノン	μg/kg	1
	4-ニトロトルエン	μg/kg	1
フタル酸エステル類	フタル酸ジエチル	μg/kg	10
	フタル酸ジプロピル	μg/kg	10
	フタル酸ジイソブチル	μg/kg	10
	フタル酸ジ-n-ブチル	μg/kg	25
	フタル酸ジペンチル	μg/kg	10
	フタル酸ジヘキシル	μg/kg	10
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	μg/kg	25
	フタル酸ジシクロヘキシル	μg/kg	10
	フタル酸ブチルベンジル	μg/kg	10
アジピン酸エステル	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHA）	μg/kg	10
フェノール類	4-t-ブチルフェノール	μg/kg	5
	4-n-ペンチルフェノール	μg/kg	5
	4-n-ヘキシルフェノール	μg/kg	5
	4-ヘプチルフェノール	μg/kg	5
	4-t-オクチルフェノール	μg/kg	5
	4-n-オクチルフェノール	μg/kg	5
	ノニルフェノール	μg/kg	50
	ビスフェノールA	μg/kg	5
	2,4-ジクロロフェノール	μg/kg	5
	ペンタクロロフェノール	μg/kg	5
参考法：	4-t-ブチルフェノール	μg/kg	1
エチル誘導体化法	4-n-ペンチルフェノール	μg/kg	1
	4-n-ヘキシルフェノール	μg/kg	1
	4-ヘプチルフェノール	μg/kg	1
	4-t-オクチルフェノール	μg/kg	1
	4-n-オクチルフェノール	μg/kg	1
	ノニルフェノール	μg/kg	10
	ビスフェノールA	μg/kg	1
	2,4-ジクロロフェノール	μg/kg	1
	ペンタクロロフェノール	μg/kg	1
エストラジオール類	17α-エストラジオール	μg/kg	0.01
	17β-エストラジオール	μg/kg	0.01
	エチニルエストラジオール	μg/kg	0.01

2. 精度管理

(1) 精度管理の具体的な仕組みと考え方

精度管理は、分析機関内での内部精度管理と分析機関外からの外部精度管理との組み合わせによって達成されるものである。また、データの真の品質は、分析機関の認証、技術能力等によるのではなく、個々のデータの良否に基づいていることに留意する必要がある。

ダイオキシン類についてはより一層の測定精度の確保が必要なため、別途分析方法と併記して精度管理を記載した。

(2) 内部精度管理

分析機関における内部精度管理について、要素となる項目としては以下のようなものがある。

a) 標準作業手順(SOP：Standard Operation Procedure)の作成

分析機関においては以下の項目について作業手順を設定しておく。この作業手順は具体的で分かりやすいこと、関係者に周知徹底しておくことが必要である。

① 試料採取・運搬用器具等の準備、メンテナンス、保管及び取扱い方法
② 前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取扱い方法
③ 分析用試薬、標準物質等の準備、標準液の調製、保管及び取扱い方法
④ 底質試料における前処理操作の手順
⑤ 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順
⑥ 分析方法全工程の記録（使用するコンピュータのハード及びソフトを含む）

b) 器具、装置の性能評価と維持管理

① 標準液

測定値は、試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求められるため、測定値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保証された標準液を用いる。

② 前処理・濃縮等

試料を分析するに際して、適切な前処理操作が必要であり、この操作の出来不出来が結果に大きく影響するので、あらかじめ添加回収の試験等(1)を実施し、添加回収率の確認を行っておく必要がある。

③ 分析機器の調整

使用する分析機器は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能になるように機器を調整する。この際、感度の直線性、安定性等の他、測定の誤差となる干渉の有無や大きさ、その補正機能等、十分信頼できる分析が可能かどうか確認しておく。

c) 測定値の信頼性の評価

① 検出下限値(MDL)

試料の分析に先立ち以下の試験を行い、対象物質の検出下限値（MDL：Method Detection Limit）が得られることを確認する。得られない場合は、試料量を増やしたり、測定用試料液をより濃縮することなどで対応してもよいが、報告書には、変更した手順を記載する。

◎空試験において対象物質が検出される場合

各分析法に示した空試験を 5 回以上繰り返す。個々の測定値を試料中濃度に換算し、標準偏差(s)から、次式により MDL を算出する。

$$MDL = t(n-1, 0.05) \times s$$

ここで、$t(n-1, 0.05)$は、自由度$n-1$の危険率5%（片側）のt値である (表2－1)。

表 2－1　繰り返し回数とその t（n－1,0.05）

繰り返し回数	t(n－1,0.05)
5 回	2.132
6 回	2.015
7 回	1.943

ただし、空試験の測定値が高すぎたり、バラツキが大きければ、適切な MDL が算出できない。したがって、本法による MDL の算出は、次の事項の確認が前提となる。

・　後述の「②　空試験」に示したように、汚染の原因を究明して空試験値を可能な限り低減させておくこと。

・　空試験の繰り返し測定において、各測定値間のバラツキを充分に小さくし、安定化させておくこと。許容できるバラツキの目安は、“空試験値の平均値±（目標 MDL の 1/2）”以内である。

◎空試験において対象物質が検出されない場合

検量線の最低濃度の 2～5 倍(又は検出下限の 2～5 倍)になるように、各分析法に記載の溶媒などに対象物質を添加して、所定の前処理、試験溶液の作製、測定の操作を行い、個々の測定値を求める。これらの値を試料中濃度に換算し、標準偏差(s)から、次式により MDL を算出する。

$$MDL=t(n-1,0.05)\times s$$

ここで、t(n－1,0.05)は自由度 n－1 の危険率 5%（片側）の t 値である。

②　空試験

空試験は、試験溶液の作製または分析機器への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。

空試験値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、検出下限値が大きくなって測定値の信頼性が低下する。したがって、空試験値は極力低減を図る。10 試料ごとに 1 回、または 1 日に 1 回（測定試料が 10 試料以下)、空試験を行う。

③　2 重測定

2 重測定は採取後から試料数の 10 試料ごとに 1 回程度の頻度で実施する。測定対象物質に対して、2 つ以上の測定値の差が平均値に比べて 30% 以下($\left|(C_1-C_2)/\frac{(C_1+C_2)}{2}\right|\times 100 \leqq 30$)であることを確認する。測定値の差が大きいときは、その原因を精査、チェックし、再度測定する。

④　感度変化等の日常チェック

10 試料に 1 回以上、または 1 日に 1 回以上（測定試料が 10 試料以下)、対象物質の検量線の中間程度の濃度の標準液について測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認する。これを超えて変動する場合はその原因を精査し、取り除いた後、それ以前の試料について再測定する。

⑤　添加回収試験

試料と同じあるいは類似の試料を用いて、事前に対象物質について 5 回の添加回収試験を行い、添加回収率を求めておく。対象物質を水またはアセトンを用いて希釈した標準液を検出下限の 10 倍量程度を試料に添加して十分に混合した後、60 分以上放置してから添加回収試験を開始する。

d)　データの管理及び評価

①　試料採取に関する留意事項

採取された試料が調査目的に合致し、測定する試料の環境を代表するものである必要がある。

②　異常値、欠測値の取り扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合、または２重測定の結果が大きく異なる場合等は、測定値の信頼性に問題があると判断される。したがって、再分析を行うこと等を示した。このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、異常値や欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行う等、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残し、責任者に報告して、その了解のもとに、以後の再発防止に役立てることが重要である。

③　測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく

- 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正及び操作
- 容器等の取り扱い及び保管の状況
- 採取対象の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）
- 試料に関する調査項目（底質：外観、臭気、夾雑物、採取点の水深）
- 試料溶液作製条件
- 分析装置の校正及び操作
- 測定値を得るまでの各種の数値

e)　精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、データと共に報告する。

①　SOP に規定されていること

・日常的点検、調整の記録（装置の校正等）

・標準物質等のメーカー及びトレーサビリティ、分析機器の測定条件の設定と結果

②　検出下限値の測定結果

③　空試験の結果

④　試料採取、前処理操作等の回収試験の結果

⑤　分析機器の感度の変動

⑥　分析操作記録（試料採取から前処理・分析に関する記録）

(3)　外部精度管理のシステム

a)　分析機関の認証、分析機関の選定と契約条件等

b)　ラウンドロビンテストあるいはブラインドテスト等による検証

結果の公表等の透明性確保

c)　分析機関の監査・分析にかかわる資・試料の保管

d)　正確な測定

注(1) 添加回収試験の他に底質標準試料がある項目については正確さと精度を確認するために、標準試料を分析する。参考までに下に標準試料を記載する。また、表 2－2～3 に底質の標準物質の種類とその認証値・参照値をまとめた。

NIES(国立環境研究所)

NIES CRM No.2 池底質　元素

NIES CRM No.12 海底質　有機スズ化合物

NIST(米国標準技術研究所)

NIST SRM 1646a Estuarine sediment 元素

NIST SRM 2704 River sediment 元素

NIST SRM 1939 River sediment 有機化合物

NIST SRM 1941 Marine sediment 有機化合物

NRCC(カナダ国立研究所)

NRCC MESS－1 Marine sediment 元素

NRCC BCSS－1 Marine sediment 元素

NRCC PACS－1 Marine sediment 元素

NRCC CS－1,HS－1,HS－2 Marine sediment PCBs

NRCC HS－3,HS－4,HS－5,HS－6 Marine sediment 多環芳香族炭化水素

BCR(欧州共同体標準局)

BCR CRM 277 Estuarine sediment 元素

BCR CRM 320 River sediment 元素

BCR CRM 462 Coastal sediment 有機スズ化合物

IAEA(国際原子力機関)

IAEA－356 Marine sediment 元素

表 2－2　底質標準物質と元素組成

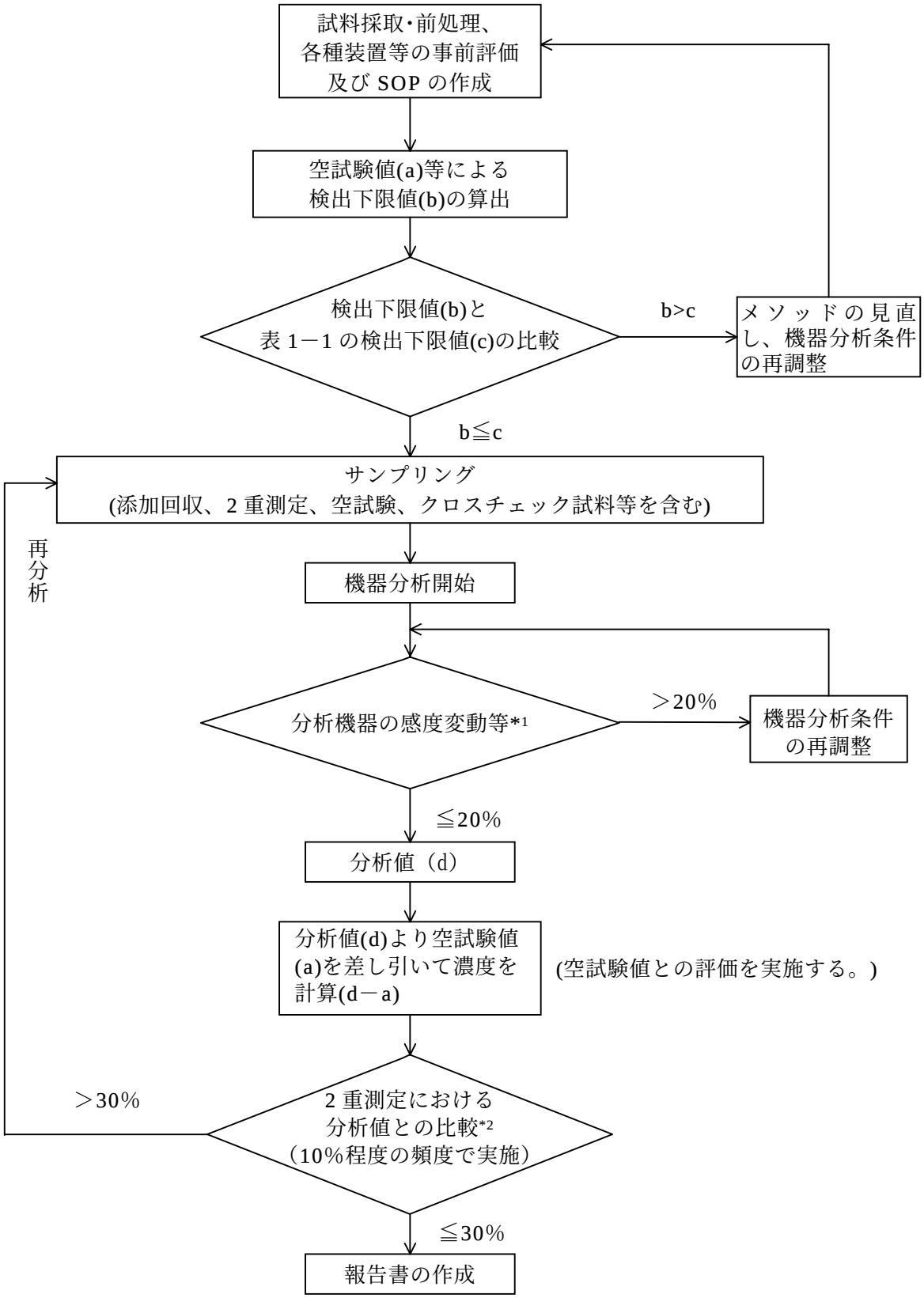
[単位：μg／g (＝ppm)]

元素	NIES		NIST		NRCC			BCR	IAEA
	No.2 Pond Sediment	No.12 Marine Sediment	1646a Estuarine Sediment	2704 Buffalo River Sediment	MESS－2 Marine Sediment	BCSS－1 Marine Sediment	PACS－1 Harbour Sediment	320 River Sediment	356 Marine Sediment
Al (%)	10.6	(7.22)	2.297	6.11				(8.2)	3.90
As	12		6.23	23.4	20.7	11.1	211	76.7	26.9
Ba		(254)	(210)	414				(531)	548
Cd	0.82	(3.0)	0.148	3.45	0.24	0.25	2.38	0.533	4.47
Ca (%)	0.81	(1.06)	0.519	2.60				(2.2)	8.87
Ce			(34)	(72)				(95)	41.5
Cr	75	(201)	40.9	135	106	123	113	138	69.8
Co	27	(16.6)	(5)	14.0	13.8	11.4	17.5	(19)	15.0
Cu	210	(104)	10.01	98.6	39.3	18.5	452	44.1	365
Ga			(5)	(15)				(20)	
Fe (%)		(4.31)	2.008	4.11	6.53			(4.5)	2.41
Hg	(1.3)	(1.16)	(0.04)	1.47	0.092		4.57	1.03	7.62
MeHg									5.46
K (%)	0.68	(1.56)	0.864	2.00				(2.5)	
La	(17)		(17)	(29)				(46)	19.3
Li			(18)	47.5	73.9				
Mg (%)		(1.46)	0.388	1.20				(2.0)	
Mn	(770)	(837)	234.5	555	365	229	470	(800)	312
Mo			(1.8)		2.85	(1.9)	12.9	(0.6)	(4.87)
Na (%)	0.57	(3.25)	0.741	0.547				(2.0)	1.39
Ni	40	(57.6)	(23)	44.1	49.3	55.3	44.1	75.2	36.9
P (%)	(0.14)		0.027	0.0998				(0.11)	
Pb	105	(101)	11.7	161	21.9	22.7	404	42.3	47
Rb	(42)	(69)	(38)	(100)					71.0
S (%)			0.352	0.397					
Sb	(2.0)		(0.3)	3.79	1.09	0.59	171	(0.6)	8.33
Sc	(28)		(5)	(12)				15.25	6.90
Se					0.72	0.43	1.09	0.214	(0.76)
Si (%)	(21)	(24.2)	40.00	29.08					
Sr	(110)	(126)	(68)	(130)	125	(96)	277		170
Th			(5.8)	(9.2)				(18)	
Ti (%)	(0.64)	(0.34)	0.456	0.457				(0.5)	(0.22)
U			(2.0)	3.13				(6)	3.20
V	(250)	(134)	44.8	95	252	93.4	127	(105)	55.5
Zn	343	(738)		438	172	119	824	142	977

注：数値は認証値、（ ）は参照値を示す。

表 2－3　有機化合物分析用の底質標準物質

	NIST River Sediment SRM 1939 (μg/kg)	NIST Marine Sediment SRM 1941a (μg/kg)	NRCC Marine Sediment HS－1 (μg/kg)	NRCC Marine Sediment HS－3 (μg/kg)
塩素系農薬				
Hexachlorobenzene		70 ±25		
α-HCH				
γ-HCH				
trans-Chlordane				
Heptachlor epoxide	510			
cis-Chlordane	220	2.33 ±0.56		
trans-Nonachlor	270	1.26 ±0.13		
cis-Nonachlor				
Oxychlordane		2.59		
Dieldrin		1.26		
2,4'-DDE		0.73 ±0.11		
4,4'-DDE	540	6.59 ±0.56		
2,4'-DDD		20		
4,4'-DDD	60	5.06 ±0.58		
2,4'-DDT				
4,4'-DDT		1.25		
PCB 化合物				
PCB 18		1.15		
PCB 26	4200±290			
PCB 28	2210±100	9.8		
PCB 31	6860	6.2		
PCB 44	1070±120	4.80 ±0.62		
PCB 49		9.5 ±2.1		
PCB 52	4480	6.89 ±0.56		
PCB 66	930	6.8 ±1.4		
PCB 95		7.5 ±1.1		
PCB 99		4.17 ±0.51		
PCB 101	820	11.0 ±1.6	1.62±0.21	
PCB 105		3.65 ±0.27		
PCB 110		9.47 ±0.85		
PCB 118	510	10.0 ±1.1		
PCB 128	100	1.87 ±0.32		
PCB 138	570	13.38 ±0.97	1.98±0.28	
PCB 149		9.2 ±1.1		
PCB 151		2.62	0.48±0.08	
PCB 153		17.6 ±1.9	2.27±0.28	
PCB 156		0.93 ±0.14		
PCB 170	110	3.00 ±0.46	0.27±0.05	
PCB 180	160	5.83 ±0.58	1.17±0.15	
PCB 187	180	7.0		
PCB 194		1.78 ±0.23	0.23±0.04	
PCB 206		3.67 ±0.87		
PCB 209		8.34 ±0.49	0.33±0.10	
PAH 化合物				
Naphthalene		1010 ±140		9.0±0.7
Biphenyl		175 ±18		
Fluorene		97.3 ±8.6		13.3±3.1
Phenanthrene	130	489 ±23		85±20
Anthracene		184 ±14		13.4±0.5
l-Methylphenanthrene		101 ±27		
Fluoranthene	190	981 ±78		60±9
Pyrene	170	811 ±24		39±9
Chrysene	51c	380 ±24		14.1±2.0
Triphenylene		197 ±11		
Benz[a]anthracene	46	427 ±25		14.6±2.0
Benzo[a]fluoranthene		118 ±11		
Benzo[b]fluoranthene		740 ±110		7.7±1.2
Benzo[k]fluoranthene		361 ±18		2.8±2.0
Benzo[e]Pyrene		553 ±59		
Benzo[a]Pyrene		628 ±52		7.4±3.6
Perylene		452 ±58		
Indeno[1,2,3-cd]pyrene		525 ±67		5.4±1.3
Benz[g,h,i]perlene		501 ±72		5.0±2.0
Dibenz[a,i]anthracene		74.3 ±6.8		
Dibenz[a,c]anthracene		43.1 ±3.7		
Dibenz[a,h]anthracene		73.9 ±9.7		1.3±0.5
Benzo[b]chrysene		99 ±20		
Picene		80.0 ±9.0		



*1：分析機器の感度変動は、検量線作成時の感度に対して 20%以内であること。
*2：2 つ以上の測定値の差が平均値に比べて 30%以内であること。

3. 分析試料の調製

3.1 湿試料

(1) 器具及び装置

a) 遠心分離器

b) 2mm 目のふるい：金属成分の分析に供する場合には、ナイロンやサラン製、有機化合物の分析に供する場合には、ステンレス製など、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

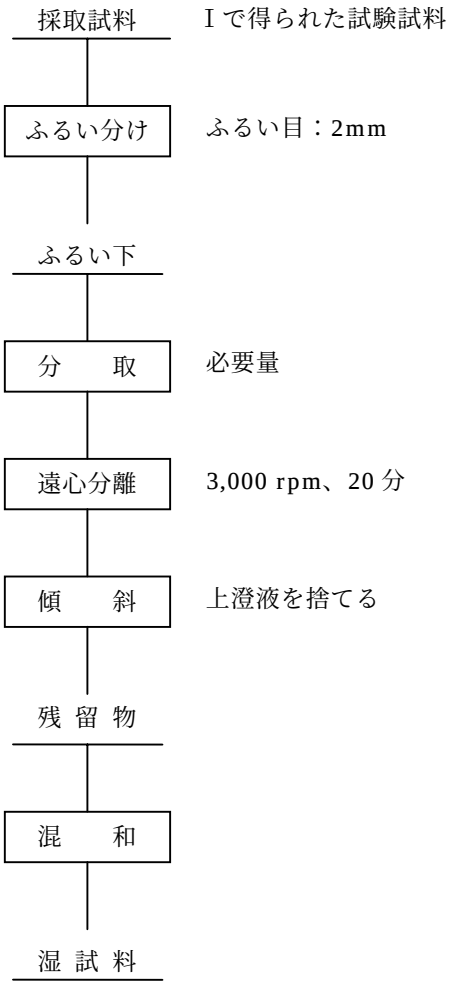
(2) 操作(1)

a) 採取試料を 2mm 目のふるいに通し、その適量を分取し、3,000rpm で 20 分間遠心分離する。

b) 上澄液を捨て、沈殿物を十分混和し湿試料とする。

注(1) 硫化物分析用の試料はこの操作を行わず、直接分析に供する。また、VOC 分析用の試料はふるいに通さず容器内の表層の水を捨て表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない底質を分析に供する。

(3) 分析フローシート



3.2　風乾試料

(1)　器具

a)　風乾用皿：測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。ホーロー引きまたはステンレス製バットやガラスまたは陶磁器製の皿等がよい。

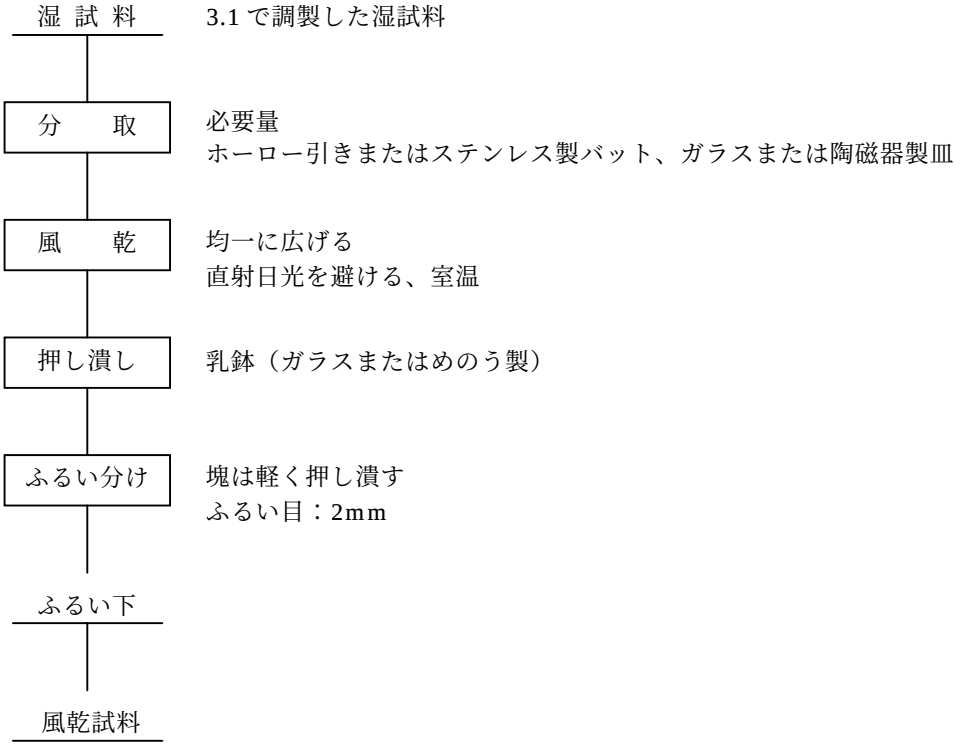
b)　2mm 目のふるい：金属成分の分析に供する場合には、ナイロンやサラン製、有機化合物の分析に供する場合には、ステンレス製など、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

(2)　操作

a)　調製した湿試料の適量を清浄な風乾用皿にとり、均一に広げ、直射日光をさけ、室温で空気中の湿度と平衡になるまで乾燥（風乾）させる。

b)　風乾した試料は、塊を清浄な乳鉢（ガラスまたはめのう製）を用いて軽く押して潰してほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを風乾試料とする。

(3)　分析フローシート



3.3　乾燥試料

(1) 器具及び装置

a)　乾燥器：105～110℃に調節できるもの。

b)　試料乾燥用皿：試料を入れ 105～110℃で加熱したとき、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。ホーロー引きまたはステンレス製バットやガラスまたは陶磁器製の皿等(1)がよい。

注(1)　湿試料 10g 以上を入れ乾燥したとき、乾燥にむらが生じないよう試料の厚さを約 10mm 以下になるように拡げて入れられる大きさのもの。

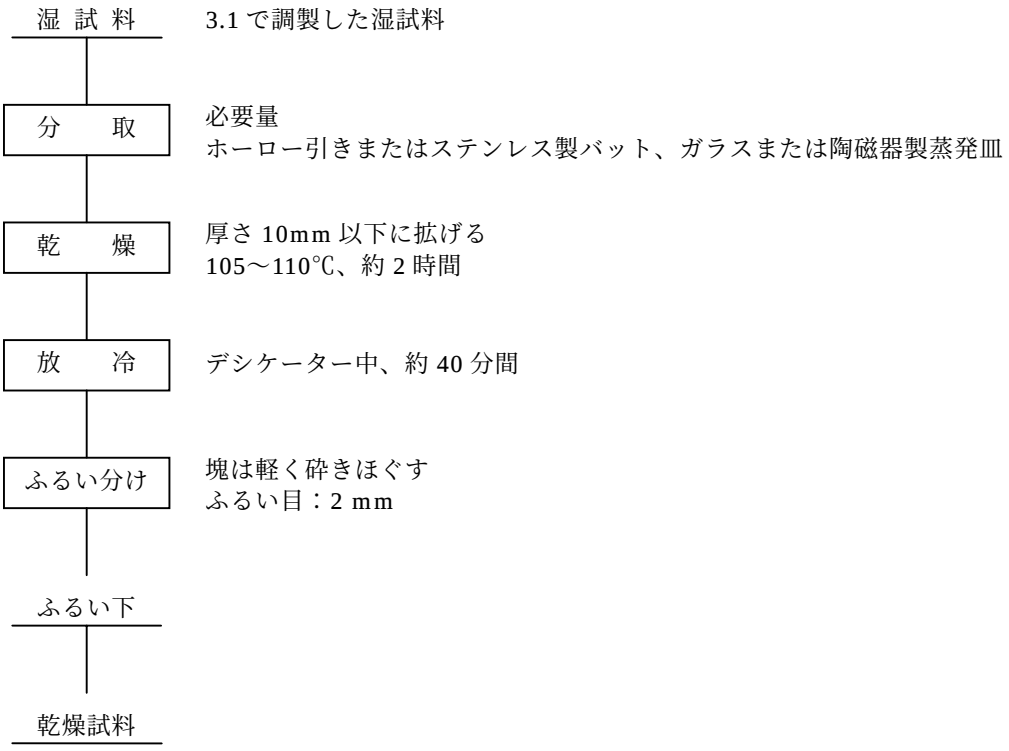
(2)　操作

a)　試料乾燥用皿に、湿試料から分析に必要な量を取り、厚さが 10mm 以下になるようにできるだけ平らに拡げる。

b)　105～110℃の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター(2)中で約 40 分間放冷する。乾燥により試料が塊状に固まったときは、乳鉢（ガラスまたはめのう製）などを用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを乾燥試料とする。乾燥試料は適当な容器（測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの）に入れ密栓して保存する。

注(2)　デシケーター中には、シリカゲルまたは塩化カルシウムのいずれかの乾燥剤を用いる。

(3)　分析フローシート



3.4　凍結乾燥試料

(1) 器具及び装置

a)　凍結乾燥器

b)　凍結乾燥用容器：測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。一般にはガラス製の容器等(1)を使用する。

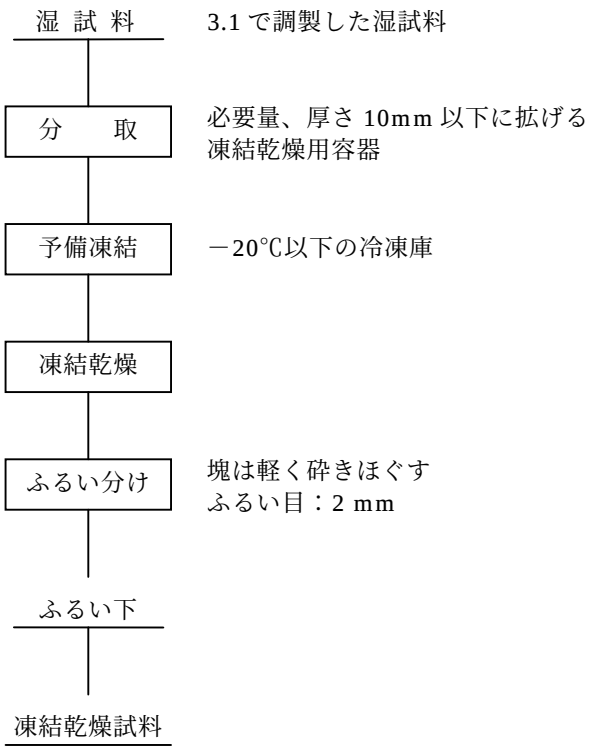
注(1)　湿試料 10g 以上を入れ乾燥したとき、乾燥にむらが生じないよう試料の厚さを約 10mm 以下になるように拡げて入れられる大きさのもの。

(2)　操作

a)　凍結乾燥用容器に、湿試料から分析に必要な量を取り、厚さが 10mm 以下になるようにできるだけ平らに拡げ、おおよそ－20℃以下の冷凍庫で凍結する（予備凍結）。

b)　冷凍庫内で凍結した試料を凍結乾燥器にセットし、水分がなくなるまで乾燥する。乾燥により試料が塊状に固まったときは、乳鉢（ガラスまたはめのう製）などを用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを凍結乾燥試料とする。凍結乾燥試料は適当な容器（測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの）に入れ密栓して保存する。

(3)　分析フローシート



4.　一般項目

4.1　乾燥減量

(1)　器具及び装置

a)　乾燥器：105～110℃に調節できるもの。

b)　共栓はかりびん(1)：105～110℃の乾燥器で加熱乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し質量を 0.001g の桁まで測定しておく。

注(1)　共栓はかりびんに代えて磁器製のるつぼを用いた場合は、乾燥減量を測定した後、強熱減量の測定を行うことができる。この場合るつぼは、4.2(1)b)に準じて質量を測定しておく。このとき試料は、厚さが 10mm 以下になるように取る。

(2)　操作

a)　遠心分離後の湿試料から 5g 以上を共栓はかりびんに取り、厚さが 10mm 以下になるように拡げ、0.001g の桁まで質量を測定する。

b)　105～110℃の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し 0.001g の桁まで質量を測定する。

c)　次式により乾燥減量（%）を算出する。

$$乾燥減量(\%) = \frac{a - b}{a} \times 100$$

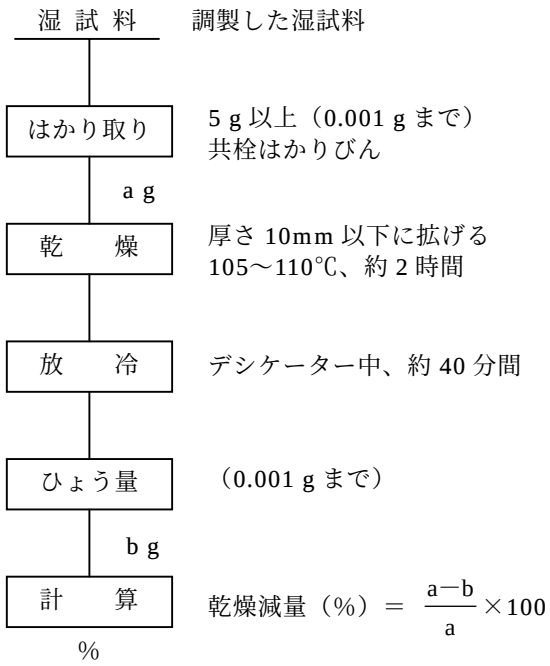
a：分取した湿試料の質量(g)

b：乾燥後の試料の質量(g)

また、含水比を算出する場合は次式による。

$$含水比(\%) = \frac{a - b}{b} \times 100$$

(3)　分析フローシート



a：分取した湿試料の質量（g）

b：乾燥後の試料の質量（g）

4.2　強熱減量

(1)　器具及び装置

a)　電気炉：600±25℃に調節できるもの。

b)　るつぼ：磁器製のもの。600±25℃で約 1 時間強熱した後、デシケーター中で放冷し質量を 0.001g の桁まで測定しておく。

(2)　操作

a)　3.3(2)b)で乾燥した乾燥試料 5g 以上を磁器製のるつぼに 0.001g の桁まではかり取る。

b)　電気炉を用い 600±25℃で約 2 時間強熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.001g の桁まで測定する。

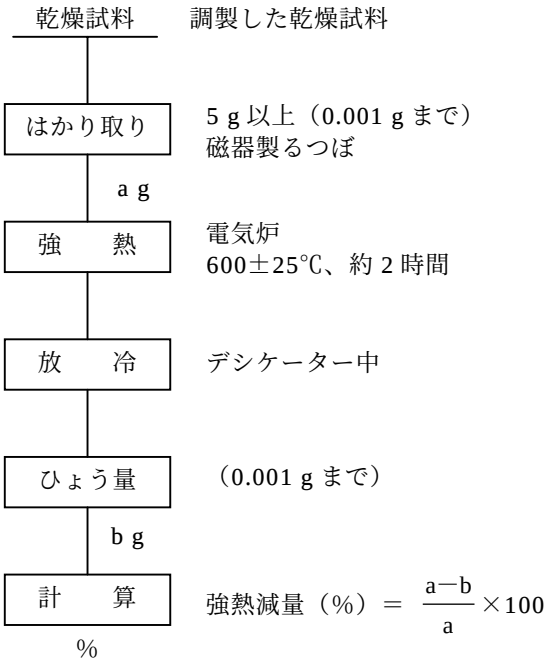
c)　次式により強熱減量（%）を算出する。

$$\text{強熱減量}(\%) = \frac{a - b}{a} \times 100$$

a：分取した乾燥試料の質量(g)

b：強熱後の乾燥試料の質量(g)

(3)　分析フローシート



a：分取した乾燥試料の質量（g）

b：強熱後の乾燥試料の質量（g）

4.3　硫化物

(1)　測定方法の概要

亜鉛アンミン溶液で硫化亜鉛アンミン錯塩として現地固定(1)した後、水蒸気蒸留により硫化水素を分離し、よう素滴定法により定量する。

注(1)　固定方法は次のとおりとする。試料採取に先立って、ポリエチレンびん 300mL に亜鉛アンミン溶液を満たしておく（亜鉛アンミン溶液の調製方法はⅡ4.3(2)b)による）。採取した試料を均一に混ぜ、約 50g をポリエチレンびんにとり、亜鉛アミン溶液をあふれさせ、容器中に空隙が残らないように密栓して良く混和した後、4℃以下に保存する。

遊離の硫化物を測定する場合は、試料はフルイに通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない試料を分析に供する。固定せず、中性で蒸留すれば、その測定時の状態の遊離の硫化物を測定することはできる。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　亜鉛アンミン溶液：JIS K 8953 に規定する硫酸亜鉛七水和物 5g を水約 500mL に溶かし、これに JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 6g を水約 300mL に溶かした溶液を加える。

次いで JIS K 8960 に規定する硫酸アンモニウム 70g をかき混ぜながら加え、水酸化亜鉛の沈殿を完全に溶かし、水を加え 1L とする。

c)　酢酸亜鉛溶液(100g/L)：JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g を水に溶かして 100mL とする。

d)　よう素溶液(10mmol/L)：JIS K 8920 に規定するよう素 1.27g を JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 5g とともに、約 50mL の水に溶かし、水を加えて 1L とする。

e)　0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液：JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかりとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加えた後、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で空試験を行って補正した mL 数から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、 a：よう素酸カリウムの量(g)
b：よう素酸カリウムの純度(%)
x：滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)
0.003567：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

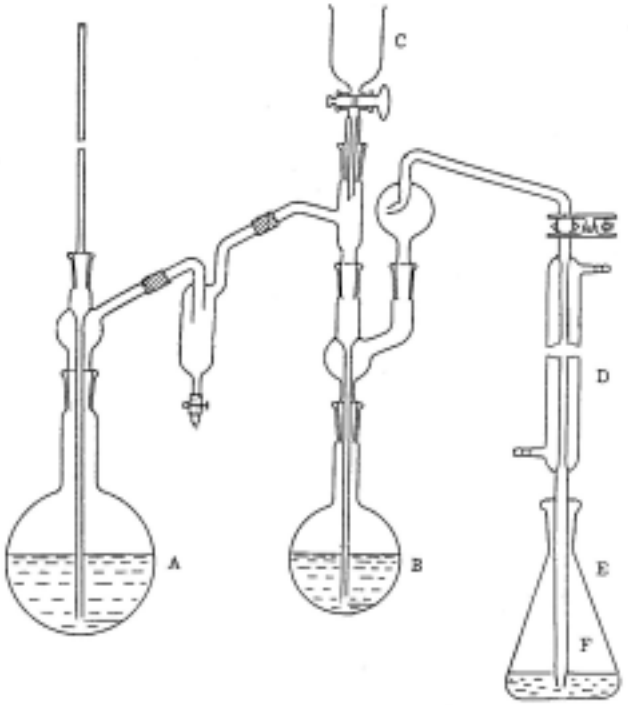
f)　10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 20mL を全量フラ

スコ 200mL にとり、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製し、12 時間経過したものは使用しない。ファクターは、0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のものを用いる。

g)　でんぷん溶液(10g/L)：JIS K 8659 に規定するでんぷん（溶性）1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中に、かき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

図 4.3－1 に示すような蒸留装置を用いる。冷却器の管の先端には、先を細長く引いたガラス管をゴム管で連結し、交換できるようにする。水蒸気発生フラスコは丸底フラスコ 1L、蒸留フラスコは丸底フラスコ 300～500mL、受器は三角フラスコ 200mL を用いる。



A：水蒸気発生フラスコ 1L
B：蒸留フラスコ 300mL
（または 500mL）
C：注入漏斗
D：冷却器
E：三角フラスコ 200mL
F：ガラス管

図 4.3－1　蒸留装置（一例）

(4)　前処理操作

a)　現地固定した試料を良く混和した後、その一部を孔径約 1μm のガラス繊維ろ紙(2)を用いて手早く吸引ろ過し、ろ紙上の残留物の適量を(3) 0.01g の桁まで蒸留フラスコ 300～500mL にはかり取る (4)(5)。

b)　別にろ紙上の残留物について　4.1 乾燥減量により乾燥減量(%)を測定する。

c)　a)の蒸留フラスコ 300～500mL に水 20～30mL を加えて混和する。

d)　受器に酢酸亜鉛溶液(100g/L)20mL を入れ、ガラス管の先端を受液中に浸す。

e)　注入漏斗から硫酸(1+5)5mL を加えた後、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送って水蒸気蒸留を行う。

f)　受器の内容液が約 100mL になったら、ガラス管の先端を内容液から離して蒸留を止める(6)。

g)　ガラス管をはずして受器に入れる(7)。これを試験溶液とする。

h)　別に水 30mL を用いて c)～g)の操作を行う。これを空試験溶液とする。

注(2)　ろ過は分離型ろ過器を用いて行い、ろ紙はあらかじめ水で良く洗浄しておく。

注(3)　湿泥で 2～5g を目途に採取する。

注(4)　ろ過により空気にさらされるので、手早く操作して硫化物の消失を防ぐ。

注(5)　試料が砂質の時は突沸することがあるので、フラスコ容量の大きいものを用いる。

注(6)　留出速度 2.5～3mL/min で蒸留を行う。留出速度が速すぎると硫化水素が完全に吸収されない。特に蒸留開始時は留出速度を遅くして損失を防ぐ。

注(7)　ガラス管は 1 回ごとに交換する。留出過程でガラス管に付着した硫化物は、滴定操作において塩酸酸性にすれば溶解するので、一緒に滴定する。

(5)　測定

a)　(4)で調製した試験溶液によう素溶液(10mmol/L)25mL、塩酸(1+1)2mL を加えて良く振り混ぜる[(8)]。

b)　残ったよう素を 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、よう素の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液約 1mL を加え、よう素でんぷんの青色が消えたときを終点とする[(9)]。

c)　空試験は(4)で調製した空試験溶液について a)～b)の操作を行う[(10)]。

d)　別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硫化物の濃度(mg S/g)を算出する。

$$S = (b - a) \times f \times 0.1603 \times \frac{1}{W}$$

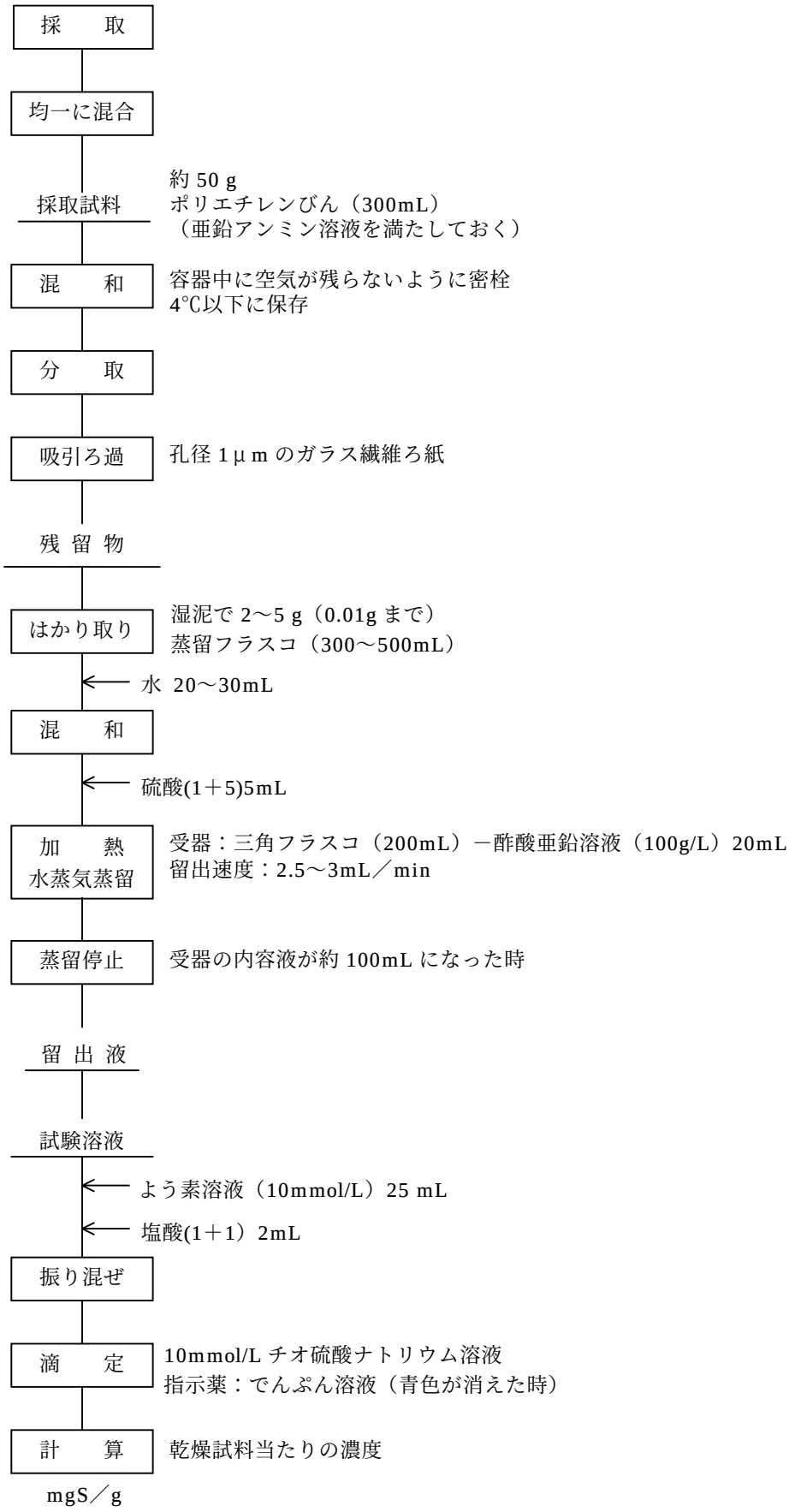
ここで、 S：硫化物態硫黄(mg S/g)
a：試料の滴定に要した 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
b：空試験の滴定に要した 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
f：10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター
W：(4)a)ではかりとった試料量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.1603：10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の硫化物態硫黄相当量(mg)

注(8)　よう素溶液を加えてから塩酸を加える。逆に行うと硫化水素として損失するおそれがある。

注(9)　硫化物が多量に含まれる場合は、よう素溶液(0.1mol/L)及びチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を用いる。

注(10) 空試験は蒸留操作を省き、滴定のみでもよい。

(6)　分析フローシート


採　取
均一に混合
約 50 g
採取試料
ポリエチレンびん（300mL）
（亜鉛アンミン溶液を満たしておく）
混　和
容器中に空気が残らないように密栓
4℃以下に保存
分　取
吸引ろ過
孔径 1μm のガラス繊維ろ紙
残 留 物
はかり取り
湿泥で 2～5 g（0.01g まで）
蒸留フラスコ（300～500mL）
水 20～30mL
混　和
硫酸(1＋5)5mL
加　熱
水蒸気蒸留
受器：三角フラスコ（200mL）－酢酸亜鉛溶液（100g/L）20mL
留出速度：2.5～3mL／min
蒸留停止
受器の内容液が約 100mL になった時
留 出 液
試験溶液
よう素溶液（10mmol/L）25 mL
塩酸(1＋1）2mL
振り混ぜ
滴　定
10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液
指示薬：でんぷん溶液（青色が消えた時）
計　算
乾燥試料当たりの濃度
mgS／g
（別に残留物から乾燥減量(%)を測定）

4.4　過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（ＣＯＤsed）

(1)　測定方法の概要

試料をはかり取り、アルカリ性溶液とし、沸騰水浴中で 30 分間加熱により消費される過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)の量から、CODsed 値を求める。

(2)　試薬

a)　過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.2g を平底フラスコにとり、水 1,050～1,100mL を加えて溶かす。これを 1～2 時間静かに煮沸した後、16 時間以上放置する。上澄液をガラスろ過器 G4 を用いてろ過する（ろ過前後に水洗いしない）。ろ液は約 30 分間蒸気洗浄した着色びんに入れて保存する。

b)　しゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)：JIS K 8528 に規定するしゅう酸ナトリウム 6.7g を水に溶かして 1L とする。

c)　でんぷん溶液(10g/L)：JIS K 8659 に規定するでんぷん（溶性）1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中にかき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。

d)　よう化カリウム溶液(100g/L)：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 10g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する。

e)　0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液：JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかりとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加え、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で空試験を行って補正した mL 数から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、　a：よう素酸カリウムの量(g)

b：よう素酸カリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)

0.003567：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

(3)　前処理操作及び測定

a)　3.1 湿試料(1)の適量(2)を三角フラスコ 300mL(3)に 0.01g の桁まではかり取り、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 100mL、水酸化ナトリウム溶液(300g/L)5mL を加え、良く振り混ぜる。

b)　沸騰水浴中に入れ、30 分間加熱する(4)。

c)　加熱終了後、直ちにしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)(5)を正確に 100mL、硫酸(3+7)10mL を加えて過マンガン酸カリウムの色を褪色させ、室温まで冷却する。

d)　三角フラスコの内容物を共栓付メスシリンダー500mL に水で洗い流し、水を標線まで加え、良く振り混ぜる。

e) 乾燥ろ紙を用いてろ過し、ろ液 100mL を三角フラスコ 300mL にとり、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 10mL 加え、かき混ぜながら数分間放置する(6)。

f) よう化カリウム溶液(100g/L)5mL を加えて振り混ぜる。

g) 遊離したよう素を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が薄い黄色になったら、指示薬としてでんぷん溶液 1mL を加え、よう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定を続ける。

h) 空試験は試薬だけを用いて、a)～g)の操作を行う。

i) 別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度(mgO/ｇ)を算出する。

$$\mathrm{CODsed} = (b-a) \times f \times 0.800 \times \frac{500}{100} \times \frac{1}{W}$$

ここで、 CODsed：過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(mgO/g)
a：試料の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
b：空試験の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
f：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.800：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

注(1) 乾燥により CODsed 値が変化するおそれのない試料では、3.2 風乾試料を用いてもよい。

注(2) 試料の採取量によって分析値が大きく変動するため、試料は最初に加えた過マンガン酸カリウムの 40～60%が加熱中に消費されるように採取する。このため、あらかじめ試料を段階的にとり、予備試験を実施する。被酸化性物質の量が少ない場合の採取量は最大 10g でよい。

また、試料が塊状である場合は、少量の水を加えガラス棒で良く解きほぐし、均一に分散させる。

注(3) 三角フラスコの容量、形状により分析値が変化するので、注意する。

注(4) 試料加熱時の水浴は常に沸騰状態を維持し、試料の液面は沸騰水浴の水面下で、かつ、三角フラスコが水浴の底に直接接しないように保つ。

注(5) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)よりしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)の濃度を、やや濃くしておく。

注(6) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)10mL を加えても全部消費されて、過マンガン酸カリウムの色が消失した場合には、更に 10mL 追加する。この場合、空試験においても過マンガン酸カリウム(20mmol/L)20mL を用いる。

備考 1. c)以下の操作を次のように行ってもよい。ただし、滴定の終点が不鮮明な場合は、この方法は用いない。

操作

b)で得られた加熱終了後の溶液に、直ちによう化カリウム溶液(100g/L)25mL を加えて振り混ぜた後、室温まで冷却する。

次に、硫酸(3+7)10mL を加えて振り混ぜた後、遊離したよう素を 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定操作は、溶液の茶褐色が薄くなったら指示薬としてでんぷん溶液を 2mL 加え、よう素でんぷんの青色が消え、灰色となった点を終点とする。

空試験は試薬だけを用いて同様に操作をする。

別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度(mgO/ｇ)を算出する。

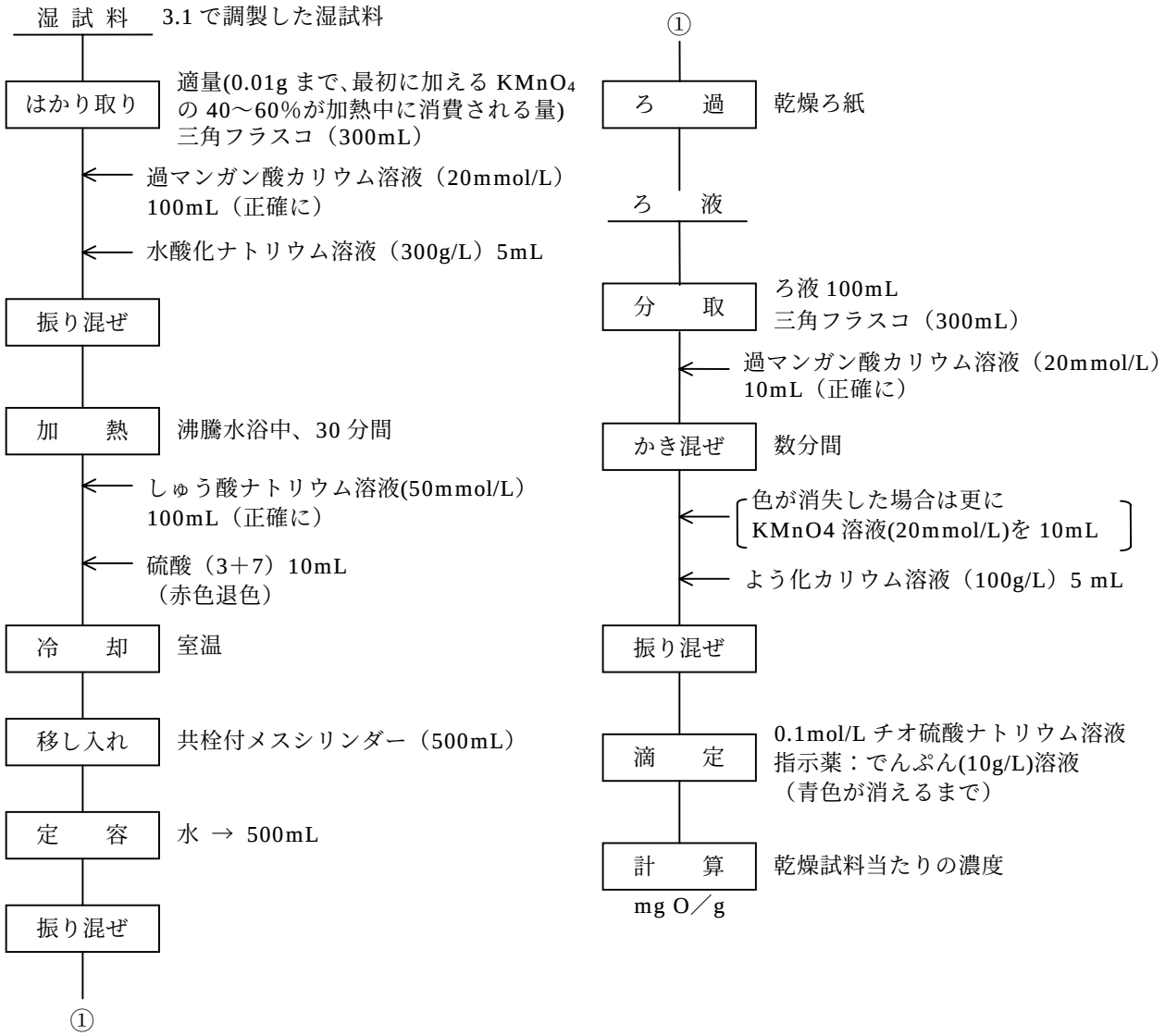
$$CODsed = (b-a) \times f \times 2.00 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 a：試料の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
b：空試験の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
f：0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
2.00：0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

備考 2. CODsed 試験は反応条件により分析値が変動するので注(2)～(4)を守らなければならない。その場合でも、一定した分析値が得にくい試料もある。

(4) 分析フローシート

［よう素滴定法］



4.5　窒素

4.5.1　全窒素

4.5.1.1　中和滴定法

(1)　測定方法の概要

試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を添加し、ケルダール分解法で前処理し、全窒素をアンモニウムイオンにし、蒸留分離した後、中和滴定法でアンモニウムイオンを定量し、全窒素を求める。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　25mmol/L 硫酸：JIS K 8951 に規定する硫酸約 1.4mL をあらかじめ水 100mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1L とする。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の炭酸ナトリウムを 600℃で約 1 時間加熱した後、デシケーター中で放冷する。その 0.5300g を 0.001g の桁まではかりとり、水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL をビーカーにとり、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 3～5 滴を加えた後、この硫酸(25mmol/L)で滴定する。溶液の色が灰紫になったら、煮沸して二酸化炭素を追い出し、冷却後、溶液の色が灰紫を呈するまで滴定する。次の式によって 25mmol/L 硫酸のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.002650}$$

ここで、 a：炭酸ナトリウムの量(g)
b：炭酸ナトリウムの純度(%)
x：滴定に要した硫酸(25mmol/L)(mL)
0.002650：25mmol/L 硫酸 1mL の炭酸ナトリウム相当量(g)

c)　硫酸カリウム：JIS K 8962 に規定するもの。

d)　硫酸銅(Ⅱ)五水和物：JIS K 8983 に規定するものを粉末にしたもの。

e)　ほう酸溶液（飽和）：JIS K 8863 に規定するほう酸 50g に水 1L を加えて振り混ぜ、その上澄液を用いる。

f)　メチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液：JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.02g と JIS K 8840 に規定するブロモクレゾールグリーン 0.10g とを JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100mL に溶かす。

g)　水酸化ナトリウム溶液(500g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 250g を水に溶かして 500mL とする。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

蒸留装置：図 4.5.1－1 に一例を示す。

(4)　前処理操作

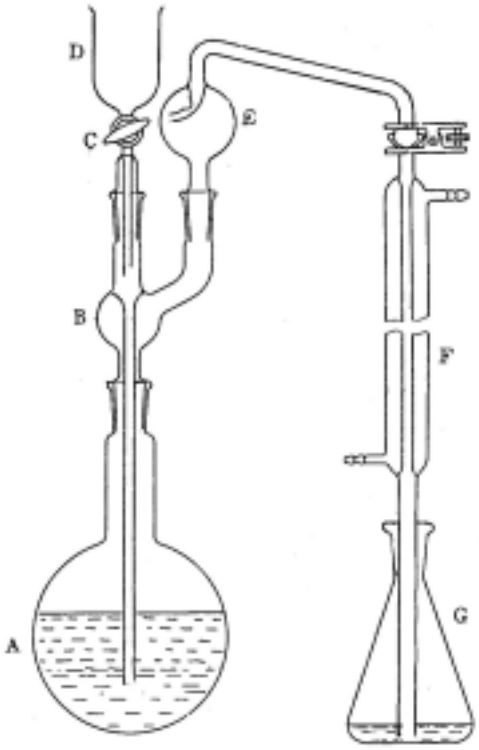
a)　3.1 湿試料の適量(1)を 0.01g の桁まではかり取り、少量の水でケルダールフラスコ 200mL に移す。

b)　これに硫酸 10mL、硫酸カリウム 5g 及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物 2g を加え、加熱して硫酸の白煙を発生させ、引き続き 30 分間強熱して有機物を分解する。

c)　放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜる。不溶解物が沈降するのを待って傾斜法により上

澄液を全量フラスコ 200mL に移す。ケルダールフラスコの内壁及び不溶解物を水で洗浄し、再び傾斜法により上澄液を全量フラスコ中に合わせる。この操作を繰り返した後、水を標線まで加える。

d) この中から適量を蒸留フラスコに移し、沸騰石数個及び水を加えて液量を約 300mL とする。



A：蒸留フラスコ 500mL
B：連結導入管
C：コック
D：注入ロート
E：トラップ球
F：リービッヒ冷却器 300mm
G：受器、三角フラスコ 500mL

図 4.5.1－1　蒸留装置（一例）

e) 蒸留フラスコを図 4.5.1－1 のように連結し、ほう酸溶液（飽和）50mL を入れた三角フラスコ 500mL を受器に用い、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加えておく。

f) 蒸留フラスコ上部の漏斗から水酸化ナトリウム(500g/L)を適量(2)加えた後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度 5～7mL/min で蒸留を行う(3)。

g) 約 140mL が留出したら蒸留を止める。

h) 冷却器とトラップ球を取り外し、冷却器の内管及びトラップ球の内外を少量の水で洗う。洗液は受器の三角フラスコ 500mL に合わせる。これを試験溶液とする。

i) 別に水 30mL をとり、b)～h)の操作を行い、空試験溶液とする。

注(1) 窒素として 0.00023～0.03g を含むように取る。風乾により窒素の値が変化するおそれのない試料では 3.2 風乾試料を用いてもよい。

注(2) d)での分取量 100mL 当たり水酸化ナトリウム(500g/L)を 20mL の割合で加える。

注(3) 冷却器の管の先端は、常に液面下 15mm 以上保つようにする。

備考 1. 蒸留法として水蒸気蒸留法を用いてもよい。その場合は、図 4.5.1－1 の蒸留フラスコに水蒸気を送るような装置を組み立て、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送り、留出速度 3～5mL/min で蒸留し、約 140mL が留出したら水蒸気を止める。

(5)　測定

a)　試験溶液の全量を用い、25mmol/L 硫酸溶液で溶液の色が灰紫を呈するまで滴定する。

b)　別に空試験として、空試験溶液について a)の操作を行い、試験溶液について得た滴定値を補正する。

c)　別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 N：試料中の窒素濃度(mgN/g)
a：滴定に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
b：空試験に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
f：25mmol/L 硫酸溶液のファクター
v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.700：25mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

備考 2.　中和滴定法において、試験溶液中のアンモニウムイオンの濃度が低い場合は、25mmol/L 硫酸の代わりに 10mmol/L 硫酸溶液[(4)]を用いてもよい。この場合、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.280 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 N：試料中の窒素濃度(mgN/g)
a：滴定に要した 10mmol/L 硫酸溶液(mL)
b：空試験に要した 10mmol/L 硫酸溶液(mL)
f：10mmol/L 硫酸溶液のファクター[(5)]
v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.280：10mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

注(4)　(2)b) 25mmol/L 硫酸 100mL を全量フラスコ 250mL に取り、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製する。

注(5)　(2)b) 25mmol/L 硫酸溶液のファクターを用いる。

備考 3.　蒸留の捕集溶液を(2)e)のほう酸溶液(飽和)の代わりに硫酸(25mmol/L)を用いてもよい。この場合は次のように操作する。

三角フラスコ 500mL に硫酸(25mmol/L) [(6)] 50mL を正しく加え、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加え、(4)f)～h)の操作を行う。

次に、50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液[(7)]で溶液の色が灰紫を呈するまで滴定する。別に空試験として、空試験溶液についてこの操作を行い、試験溶液について得た滴定値を補正する。更にこれとは別に硫酸(25mmol/L)50mL を正しく三角フラスコにとり、水 150mL を加え、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加え、以下試験溶液の場合と同様に滴定を行い、硫酸(25mmol/L)に相当する 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液の mL 数を求める。

別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃

度(mgN/g)を算出する。

$$N = (b - a) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 N：試料中の窒素濃度(mgN/g)

b：硫酸(25mmol/L)50mL に相当する 50 mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

a：滴定に要した 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

f：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

0.700：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液 1mL の窒素相当量(mg)

注(6) (2)b) 25mmol/L 硫酸の標定は行わずに用いる。

注(7) 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液：水約 30mL をポリエチレンびんにとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄液 2.5mL をとり、全量フラスコ 1,000mL に入れ、炭酸を含まない水を標線まで加える。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥する。その 1g を 0.001g の桁まではかり取り、少量の水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。その 20mL を三角フラスコ 300mL にとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(1g/L) [JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1g をエタノール(95)に溶かし、水で 100mL とする。] 3～5 滴を加え、この 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が緑になったときを終点とする。次の式によって 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.004855}$$

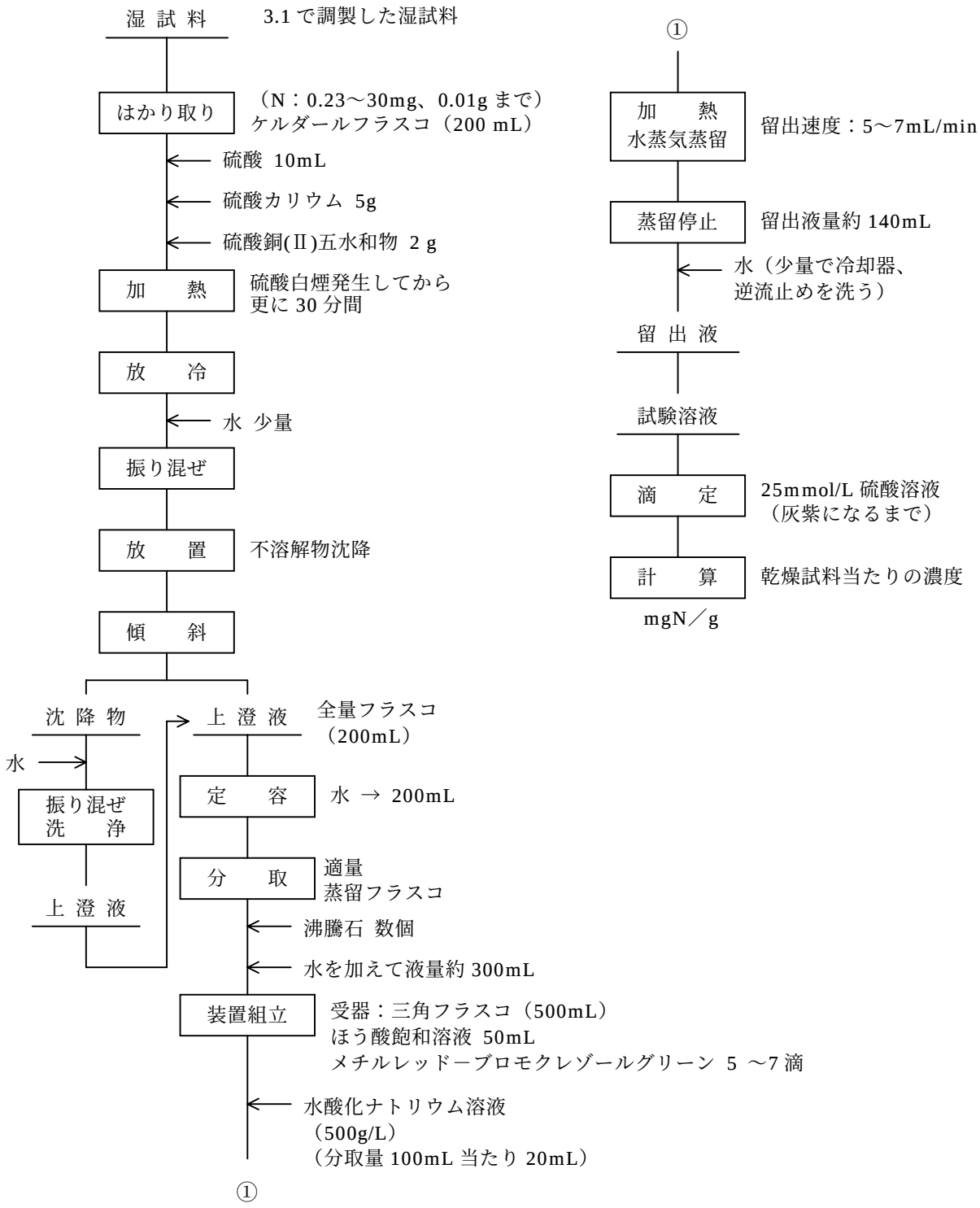
ここで、 a：アミド硫酸の量(g)

b：アミド硫酸の純度(%)

x：滴定に要した 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

0.004855：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液 1mL のアミド硫酸相当量(g)

(6) 分析フローシート


湿 試 料
3.1 で調製した湿試料
はかり取り
（N：0.23～30mg、0.01g まで）
ケルダールフラスコ（200 mL）
硫酸 10mL
硫酸カリウム 5g
硫酸銅(Ⅱ)五水和物 2 g
加　熱
硫酸白煙発生してから
更に 30 分間
放　冷
水 少量
振り混ぜ
放　置
不溶解物沈降
傾　斜
沈 降 物
上 澄 液
全量フラスコ
（200mL）
水
振り混ぜ
洗　浄
上 澄 液
定　容
水 → 200mL
分　取
適量
蒸留フラスコ
沸騰石 数個
水を加えて液量約 300mL
装置組立
受器：三角フラスコ（500mL）
ほう酸飽和溶液 50mL
メチルレッド－ブロモクレゾールグリーン 5 ～7 滴
水酸化ナトリウム溶液
（500g/L）
（分取量 100mL 当たり 20mL）
①
①
加　熱
水蒸気蒸留
留出速度：5～7mL/min
蒸留停止
留出液量約 140mL
水（少量で冷却器、
逆流止めを洗う）
留 出 液
試験溶液
滴　定
25mmol/L 硫酸溶液
（灰紫になるまで）
計　算
乾燥試料当たりの濃度
mgN／g

4.5.1.2　インドフェノール青吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を添加し、ケルダール分解法で前処理し、全窒素をアンモニウムイオンにし、蒸留分離した後、インドフェノール青吸光光度法でアンモニウムイオンを定量し、全窒素を求める。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硫酸カリウム：**4.5.1.1(2)c)による。

c)　**硫酸銅(Ⅱ)五水和物：**4.5.1.1(2)d)による。

d)　**ほう酸溶液（飽和）：**4.5.1.1(2)e)による。

e)　**水酸化ナトリウム溶液(500g/L)：**4.5.1.1(2)g)による。

f)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。この溶液は使用時に調製する。

g)　**ナトリウムフェノキシド溶液：**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)55mL をビーカーにとり、冷水中で冷却しながら JIS K 8798 に規定するフェノール 25g を少量ずつ加えて溶かす。放冷後、JIS K 8034 に規定するアセトン 6mL を加え、水で 200mL とする。10℃以下の暗所に保存し、5 日間以上経過したものは使用しない。

h)　**次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 10g/L）：**次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）の有効塩素の濃度を求め(8)、有効塩素が約 10g/L になるように水で薄める。使用時に調製する。

i)　**窒素標準液(1mgN/mL)：**JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウムをデシケーター［JIS K 8228 に規定する過塩素酸マグネシウム(乾燥用)を入れたもの］中に 16 時間以上放置し、その 3.82g をとり、水に溶かして全量フラスコ 1,000mL に移し入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

j)　**窒素標準液(0.01mgN/mL)：**窒素標準液(1mgN/mL)10mL を全量フラスコ 1,000mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(8)　次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）10mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。この 10mL を共栓三角フラスコ 300mL にとり、水を加えて約 100mL とする。よう化カリウム 1～2g 及び酢酸(1+1)6mL を加えて密栓し、良く振り混ぜて暗所に約 5 分間放置した後、50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。別に空試験として水 10mL をとり、同じ操作を行って滴定値を補正する。次の式によって有効塩素量を算出する。

$$N = a \times f \times \frac{200}{10} \times \frac{1000}{V} \times 0.001773$$

ここで、 N：有効塩素量(g/L)

a：滴定に要した 50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f： 50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

0.001773：50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の塩素相当量(g)

V：次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）(mL)

(3)　器具及び装置

a)　**蒸留装置：**4.5.1.1(3)による。

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

a)　4.5.1.1(4)a)～d)による分解操作を行い、分解液を作製する(9)。

b)　蒸留フラスコを図 4.5.1－1 のように連結し、受器には共栓メスシリンダー200mL を用い、ほう酸溶液（飽和）50mL(10)を入れる。

c)　4.5.1.1(4)f)～h)の操作を行う。ただし、洗液は受器の共栓メスシリンダー200mL に合わせ、水を 200mL の標線まで加え、試験溶液とする。

d)　別に水 30mL をとり、4.5.1.1(4)b)～d)、4.5.1.2(4)b)～c)の操作を行い、空試験溶液とする。

注(9)　窒素として 0.032mg 以上を含むように試料を取る。

注(10) ほう酸溶液の代わりに硫酸(25mmol/L)50mL を用いてもよい。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：630nm

b)　検量線

窒素標準液を段階的に（窒素として 0.004～0.08mg）全量フラスコ 50mL に取り、水を加えて約 25mL とし、(5)c)②～⑤の操作を行って吸光度を測定し、窒素の量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量（窒素として 0.004～0.08mg を含む。）を全量フラスコ 50mL にとり、水を加えて約 25mL とする。

②　ナトリウムフェノキシド溶液 10mL を加え振り混ぜる。

③　次亜塩素ナトリウム溶液（有効塩素 10g/L）5mL を加え、水を標線まで加え、栓をして振り混ぜる。

④　液温を 20～25℃に保って約 30 分間放置する(11)。

⑤　この溶液の一部を吸収セルに移し、波長 630nm 付近の吸光度を測定する。

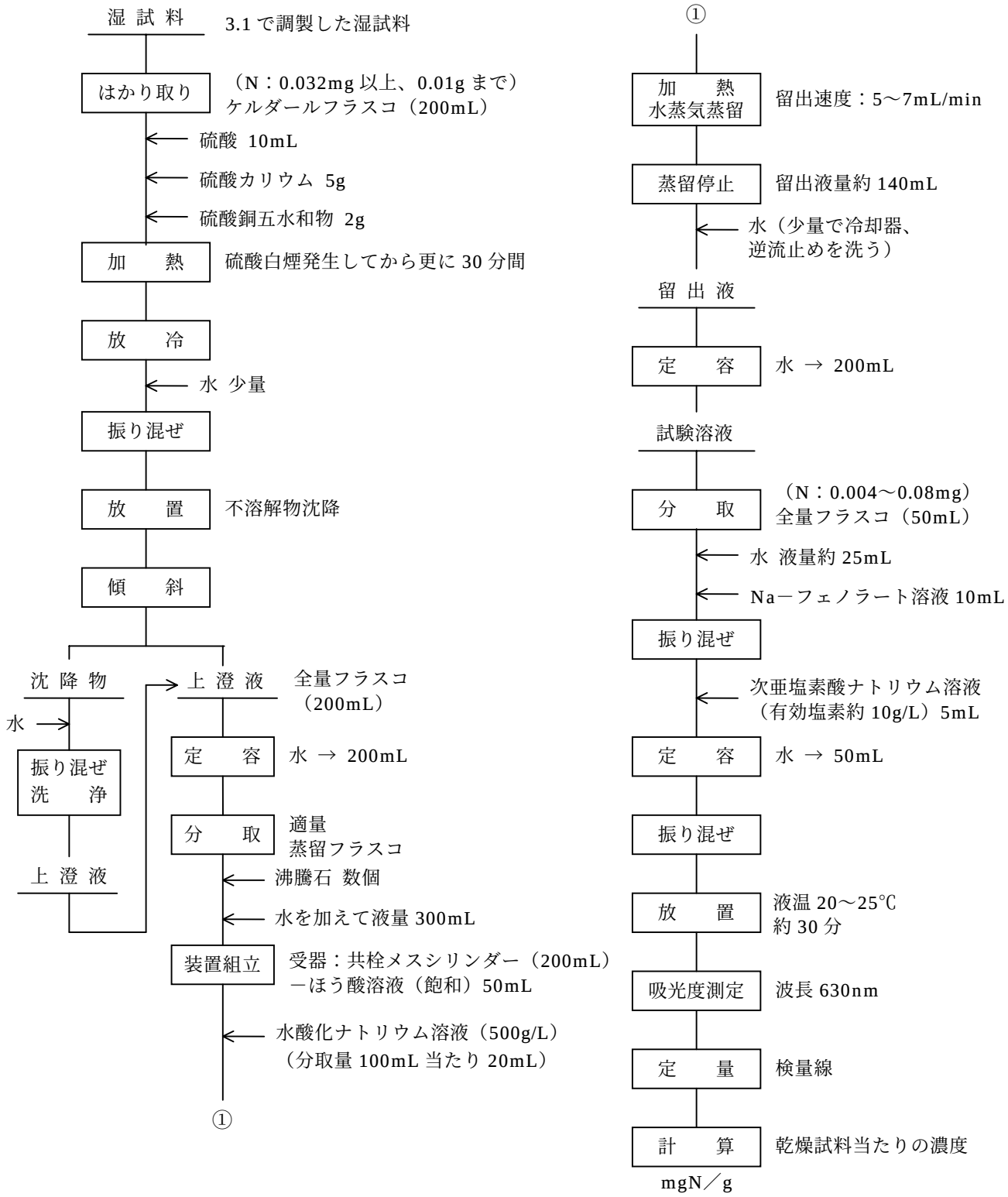
⑥　空試験溶液について①～⑤の操作を行って吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から窒素の量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

注(11) 液温が 20～25℃のとき約 30 分間で発色は最高となり、その後 30 分間は安定である。

(6) 分析フローシート


湿 試 料
3.1 で調製した湿試料
はかり取り
（N：0.032mg 以上、0.01g まで）
ケルダールフラスコ（200mL）
硫酸 10mL
硫酸カリウム 5g
硫酸銅五水和物 2g
加　熱
硫酸白煙発生してから更に 30 分間
放　冷
水 少量
振り混ぜ
放　置
不溶解物沈降
傾　斜
沈 降 物
水
振り混ぜ
洗　浄
上 澄 液
上 澄 液
全量フラスコ
（200mL）
定　容
水 → 200mL
分　取
適量
蒸留フラスコ
沸騰石 数個
水を加えて液量 300mL
装置組立
受器：共栓メスシリンダー（200mL）
－ほう酸溶液（飽和）50mL
水酸化ナトリウム溶液（500g/L）
（分取量 100mL 当たり 20mL）
①
①
加　熱
水蒸気蒸留
留出速度：5～7mL/min
蒸留停止
留出液量約 140mL
水（少量で冷却器、
逆流止めを洗う）
留 出 液
定　容
水 → 200mL
試験溶液
分　取
（N：0.004～0.08mg）
全量フラスコ（50mL）
水 液量約 25mL
Na－フェノラート溶液 10mL
振り混ぜ
次亜塩素酸ナトリウム溶液
（有効塩素約 10g/L）5mL
定　容
水 → 50mL
振り混ぜ
放　置
液温 20～25℃
約 30 分
吸光度測定
波長 630nm
定　量
検量線
計　算
乾燥試料当たりの濃度
mgN／g

4.5.2　アンモニア態窒素

4.5.2.1　中和滴定法

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振とうによりアンモニア態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、蒸留後、滴定法を用いて測定する。

(2)　試　薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するＡ３の水または同等品。
b)　**塩化カリウム溶液(2mol/L)：**JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 149ｇを水 1L に溶解する。
c)　**酸化マグネシウム：**重質酸化マグネシウムを 600～700℃で強熱する。
d)　**ほう酸溶液(飽和)：**4.5.1.1(2)e)による。
e)　**25mmol/L 硫酸：**4.5.1.1(2)b)による。
f)　**メチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液：**4.5.1.1(2)f)による。

(3)　装置

a)　**蒸留装置**
b)　**振り混ぜびん**

(4)　前処理操作

a)　湿試料 10g を振り混ぜびんにとり、塩化カリウム溶液(2mol/L) 100mL を正確に加えて、１時間振り混ぜる。
b)　静置後、上澄液を傾斜法により採取し、ろ過を行う。
c)　ろ液の一定量をとり、酸化マグネシウム約 1g を加え、4.5.1.1(4)e)～h)により蒸留を行い、試験溶液とする。
d)　別に水 100mL をとり、4.5.1.1(4)e)～h)の操作を行い、空試験溶液とする。

(5)　測定

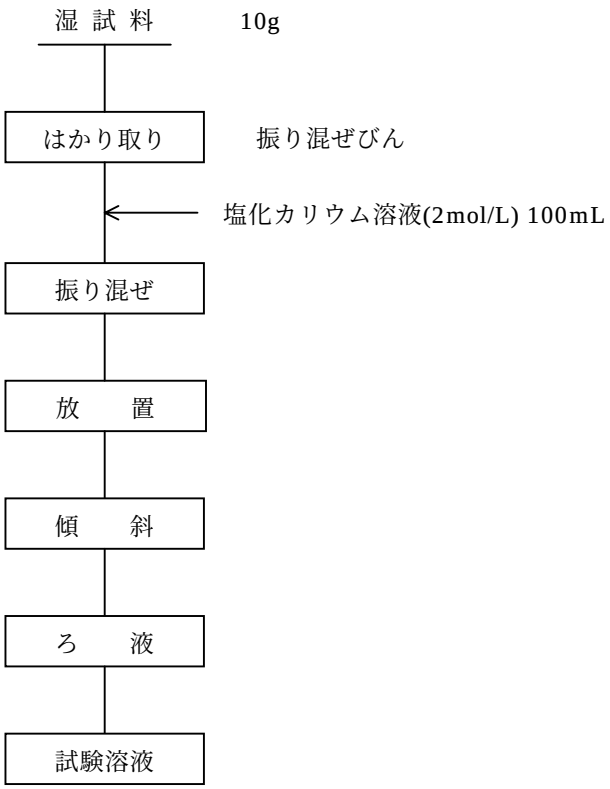
a)　試験溶液の全量を用い、25mmol/L 硫酸溶液で溶液の色が灰紫を呈するまで滴定する。
b)　別に空試験として、(4)d)の溶液について a)の操作を行い、試験溶液について得た滴定値を補正する。
c)　別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのアンモニア態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$NH_4-N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{100}{W}$$

ここで、NH_4-N：試料中のアンモニア態窒素濃度(mgN/g)
a：滴定に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
b：空試験に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
v：蒸留に用いたろ液の分取量 (mL)
f：25mmol/L 硫酸溶液のファクター
0.700：25mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は以下にフローを示す。蒸留操作及び滴定は 4.5.1.1(6)にフローを示す（実際には装置組み立ての前の分取から計算までである）。



4.5.2.2　インドフェノール青法

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振とうによりアンモニア態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、蒸留後、吸光光度法を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。
b)　**塩化カリウム溶液(2mol/L)：**4.5.2.1(2)b)による。
c)　**酸化マグネシウム：**4.5.2.1(2)c)による。
d)　**ほう酸溶液(飽和)：**4.5.1.1(2)e)による。
e)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**4.5.1.2(2)f)による。
f)　**ナトリウムフェノキシド溶液：**4.5.1.2(2)g)による。
g)　**次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 10g/L)：**4.5.1.2(2)h)による。
h)　**窒素標準液(0.01mgN/mL)：**4.5.1.2(2)j)による。

(3)　器具及び装置

a)　**振り混ぜビン**
b)　**蒸留装置**
c)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.5.2.1(4)a)～d)により試験溶液、空試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

分析波長：630nm 付近

b)　**検量線**

4.5.1.2(5)b)により、アンモニア態窒素の量と吸光度との関係線を作成する。

c)　**試料の測定**

4.5.1.2(5)c)①～⑥により試験溶液、空試験溶液の吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d)　**定量及び計算**

検量線からアンモニア態窒素の量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのアンモニア態窒素の濃度 (mgN/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は 4.5.2.1(6)に、蒸留操作及び測定操作は 4.5.1.2(6)にフローを示す（実際には装置組み立ての前の分取から計算までである）。

4.5.3　亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素

4.5.3.1　亜硝酸態窒素

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振とうにより亜硝酸態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定を行う。亜硝酸イオンは変化しやすいので、測定は抽出後直ちに行う。直ちに行えない場合には、試料 1L につきクロロホルム約 5mL を加えて 0～10℃の暗所に保存する。短い日数であれば、保存処理を行わずそのままの状態で 0～10℃の暗所に保存してもよい。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**塩化カリウム(2mol/L)：**4.5.2.1(2)b)**による。**

c)　**4－アミノベンゼンスルホンアミド溶液(10g/L)：**JIS K 9066 に規定する 4－アミノベンゼンスルホンアミド(スルファニルアミド)2g を JIS K 8180 に規定する塩酸 60mL と水約 80mL に溶かし、更に水を加えて 200mL とする。

d)　**二塩化 N－1－ナフチルエチレンジアンモニウム溶液(1g/L)：**JIS K 8197 に規定する二塩化 N－1－ナフチルエチレンジアンモニウム(N－1－ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩)0.2g を水に溶かして 200mL とする。褐色ガラス瓶中に保存し、１週間以上経過したものは使用しない。

e)　**亜硝酸態窒素標準原液(1mgN/mL)：**JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウムを 105～110℃で約４時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、亜硝酸ナトリウム 100%に対して 4.93g に相当する亜硝酸ナトリウムを全量フラスコ 1L にとり、水を標線まで加える。本溶液は、褐色ガラス瓶に入れ冷蔵庫で保存する。

f)　**亜硝酸態窒素標準液(0.2μgN/mL)：**亜硝酸態窒素標準原液(1mgN/mL)10mL を全量フラスコ 1L にとり水を標線まで加える。更にその 10mL を全量フラスコ 500mL にとり水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**振り混ぜびん**

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.5.2.1(4)a)～b)により試験溶液を調製する。別に水 100mL をとり、4.5.2.1(4)a)～b)の操作を行い、空試験溶液とする。

(5)　測定

a)　**測定条件**

分析波長：540nm 付近

b)　**検量線**

亜硝酸態窒素標準液(0.2μgN/mL)1～10mL を段階的に比色管 10mL にとり、水を加えて 10mL とした標準列を調製する。4.5.3.1(5)c)①～③の操作を行い、亜硝酸態窒素量(mgN)と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　試験溶液の適量（窒素として 0.2～2μg）を分取し、10mL 比色管に入れ、水を加えて 10mL とする。

② これに 4－アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加え振り混ぜ、5 分間放置した後、二塩化 N－1－ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で 20 分間放置する。

③ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

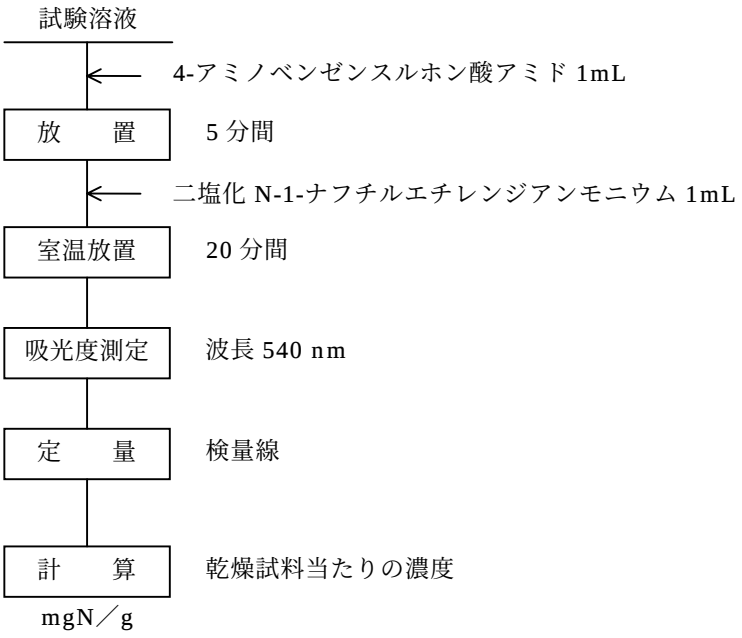
④ 別に空試験溶液 10mL を用い、②～③の操作をして吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d) 定量及び計算

検量線から亜硝酸態窒素の量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの亜硝酸態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

試験溶液の作製は 4.5.2.1(6)に、測定は以下にフローを示す。



4.5.3.2　硝酸態窒素

(1)　試験方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振とうにより硝酸態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、銅・カドミウムカラムによって還元して亜硝酸態窒素とし、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定を行う。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**塩化カリウム(2mol/L)：**4.5.2.1(2)b)**による。**

c)　**塩酸(1+5)：**水 100mL に JIS K 8180 に規定する塩酸 20mL を加える。

d)　**塩化アンモニウムーアンモニア溶液：**JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 100g を水約 700mL に溶かした後、JIS K 8085 に規定するアンモニア水 50mL を加え、更に水を加えて 1L とする。

e)　**カラム充てん液：**塩化アンモニウムーアンモニア溶液を水で 10 倍に希釈する。

f)　**硝酸(1+39)：**水 195mL に JIS K 8541 に規定する硝酸 5mL を加える。

g)　**カラム活性化液：**水 約 700mL に水酸化ナトリウム溶液(80g/L)70mL を加えたものに、JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 38g 及び JIS K 8983 に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物 12.5g を溶かし、更に水酸化ナトリウム溶液(80g/L)を滴加して溶液の pH を７とした後、水を加えて 1L とする。

h)　**4ーアミノベンゼンスルホンアミド溶液(1g/L)：**4.5.3.1(2)c)による。

i)　**二塩化 Nー1ーナフチルエチレンジアンモニウム溶液(1g/L)：**4.5.3.1(2)d)による。

j)　**硝酸態窒素標準液(0.1mgN/mL)：**JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105～110℃で約３時間乾燥し、デシケーターで放冷後、硝酸カリウム 100%に対して 0.722g を全量フラスコ 1L にとり水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

k)　**硝酸態窒素標準液(2μg/mL)：**硝酸態窒素標準原液(0.1mgN/mL) 20mL を全量フラスコ 1L にとり水を標線まで加える。使用時に調製する。

l)　**銅･カドミウムカラム充てん剤：**粒状カドミウム(粒径 0.5～2mm のもの)約 40g を三角フラスコ 300mL にとり、塩酸(1+5)約 50mL を加えて振り混ぜて、カドミウムの表面を洗浄し、洗液を捨て、水約 100mL ずつで 5 回洗浄する。次に、硝酸(1+39)約 50mL を加えて振り混ぜてカドミウムの表面を洗浄し、洗液を捨てる。この操作を 2 回行った後、水約 100mL ずつで 5 回洗浄する。次に、カラム活性化液 200mL を加えて約 24 時間放置し、カドミウムの表面に銅の皮膜を形成させる。この銅ーカドミウムカラム充てん剤は、このまま密栓して保存することができる。なお、この方法で調製したものに代え、市販の銅･カドミウムカラム充てん剤を用いてもよい。しかし、メーカーによって粒径が異なるので使用説明書のとおり使用する。

(3)　器具及び装置

a)　**振り混ぜびん**

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.5.2.1(4)a)～b)により試験溶液を作製する。別に水 100mL をとり、4.5.2.1(4)a)～b)の操作を行い、空試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：540nm 付近

b)　検量線

硝酸態窒素標準液(2μgN/mL) 1～10mL を段階的に全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加えた標準列を調製する。c)②～④の操作を行い、硝酸態窒素量(mgN)と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量(窒素として 0.2～2μg)を分取し、100mL 全量フラスコに入れ、塩化アンモニウム－アンモニア溶液 10mL を加え水を標線まで加える。

②　この溶液を、銅・カドミウムカラムに通し、約 10mL/min で流下させ、最初の流出液約 30mL を捨て、次の流出液 30mL を測定溶液とする。

③　この測定溶液 10mL を比色管に取り、4－アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加え振り混ぜ、５分間放置した後、二塩化 N－1－ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で 20 分間放置する。

④　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

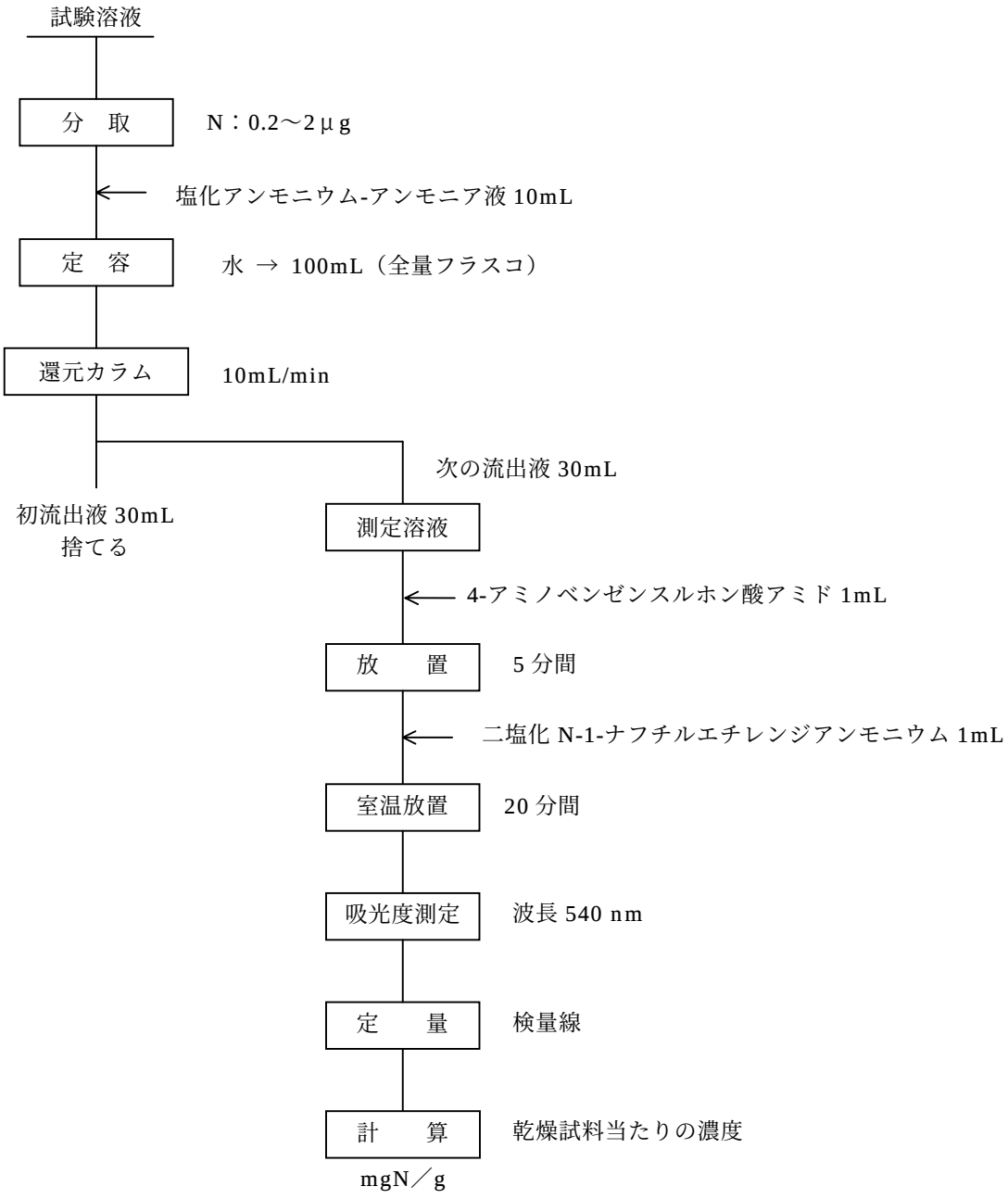
⑤　別に空試験溶液 100mL を用い、①～④の操作をして吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から硝酸態窒素の量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硝酸態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

試験溶液の作製は 4.5.2.1(6)に、測定は以下にフローを示す。



4.6　全りん

(1)　測定方法の概要

試料の前処理法として、硝酸－過塩素酸分解法と硝酸－硫酸分解法がある。いずれかの分解法で前処理分解した試料を、モリブデン青（アスコルビン酸）吸光光度法で測定してりんを定量する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するA3 の水または同等品。

b)　**硫酸(2+1)：**水 250mL 中に JIS K 8951 に規定する硫酸 500mL を少量ずつ撹拌しながら加える。発熱するため、混合中は容器を水冷する。

c)　**モリブデン酸アンモニウム溶液：**JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と JIS K 8533 に規定するビス［(+)－タルトラト］二アンチモン(Ⅲ)酸二カリウム三水和物 0.24g を水約 300mL に溶かし、これに硫酸(2+1)120mL を加え、次に JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム（スルファミン酸アンモニウム）5g を溶かした後、水を加えて 500mL とする。

d)　**アスコルビン酸溶液(72g/L)：**JIS K 9502 に規定する L(+)－アスコルビン酸 7.2g を水に溶かして 100mL とする。0～10℃の暗所に保存すれば約１週間安定である。着色した溶液は使用しない。

e)　**モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液：**モリブデン酸アンモニウム溶液及びアスコルビン酸溶液を 5 対 1 の体積比で混合する。使用時に調製する。

f)　**りん標準液(50μgP/mL)：**JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105±2℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、その 0.2197g をはかり取り、適量の水に溶かして全量フラスコ 1,000mL に入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

g)　**りん標準液 (5μgP/mL)：**りん標準原液(50μgP/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加える。使用時に調製する。

h)　***p*－ニトロフェノール溶液(1g/L)：**JIS K 8721 に規定する *p*－ニトロフェノール 0.1g を水に溶かし 100mL とする。

i)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200g を水に溶かし 1L とする。

j)　**水酸化ナトリウム溶液(40g/L)：**JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 40g を水に溶かし 1L とする。

k)　**硫酸(1+35)：**JIS K 8951 に規定する硫酸 2mL を水 70mL 中に加える。

(3)　装置

分光光度計

(4)　前処理操作

a)　硝酸－過塩素酸分解法

①　3.1 湿試料の適量(1)を 0.01g の桁まではかり取り、少量の水でビーカーに移す。

②　硝酸 10mL を加えて熱板上で静かに加熱して、約 5mL に濃縮する。

③　これに硝酸 10mL を加えて再び加熱し、約 5mL になるまで濃縮する。分解の状況に応じてこの操作を繰り返す。

④　過塩素酸(60%)5mL を少量ずつ加える。熱板上で加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたらビーカーを時計皿で覆い、過塩素酸の白煙がビーカーの内壁を還流する状態に保つ(2)。

⑤　放冷後、ビーカーの内壁を少量の水で洗浄し、水約 30mL を加えて静かに加熱する。

⑥　不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種 B でろ過する。ビーカーの中の不溶解物及びろ

紙を温水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせて室温まで放冷し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

b)　硝酸－硫酸分解法

①　(4) a)①及び②の操作を行う。

②　①の操作後の溶液に硫酸 5mL 及び硝酸 5mL を加え、加熱して硫酸の白煙が発生するまで濃縮し、更に加熱して硫酸の白煙を短時間強く発生した後、放冷する。

③　この溶液に硝酸 5mL を加え、再び硫酸の白煙が発生するまで加熱する(2)。

④　放冷後水約 30mL を加え、約 10 分間静かに煮沸する。

⑤　以下(4) a)⑥の操作を行う。これを試験溶液とする。

注(1)　3.2 風乾試料または 3.3 乾燥試料を用いてもよい。試料量は乾燥試料として約 1g をはかり取るとよい。

注(2)　この操作によって有機物が分解されず、溶液に色が残った場合には、硝酸 5mL を加えて加熱する操作を繰り返す。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：880nm または 710nm

b)　検量線

りん標準液(5μg/mL)1～8 mL を段階的に全量フラスコ 50mL にとり、(5)c)①～④の操作を行って吸光度を測定し、りんの量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量（りんとして 5～40μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

②　この溶液を以下の方法で pH を中性に調節し、水を加えて約 40mL とする。まず水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を用い、次に水酸化ナトリウム(40g/L)で pH が中性になるように調整する。水酸化ナトリウム(40g/L)の添加は、溶液に金属水酸化物の沈殿が生じる直前にとどめる。必要に応じて硫酸(1+35)を用いて pH を中性に調節する(3)。

③　次に、モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液 3.5mL を加えて振り混ぜる。水を標線まで加え、20～40℃で 15 分間放置する(4)。

④　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 880nm または 710nm の吸光度を測定する。

⑤　全操作にわたって空試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する。

注(3)　金属水酸化物の沈殿が少なく pH 調製が困難なときは、p－ニトロフェノール溶液(1 g/L)数滴を加え、溶液が僅かに黄色を示すまで中和する。

注(4)　検量線作成時と同じ発色温度となるようにする。

備考 1.　試料中にひ素(Ⅴ)が含まれると、りん酸イオンと同様に発色して妨害し、ひ素 1μg はりん約 0.35μg に相当する。この時は、別にひ素により定量し、補正する。

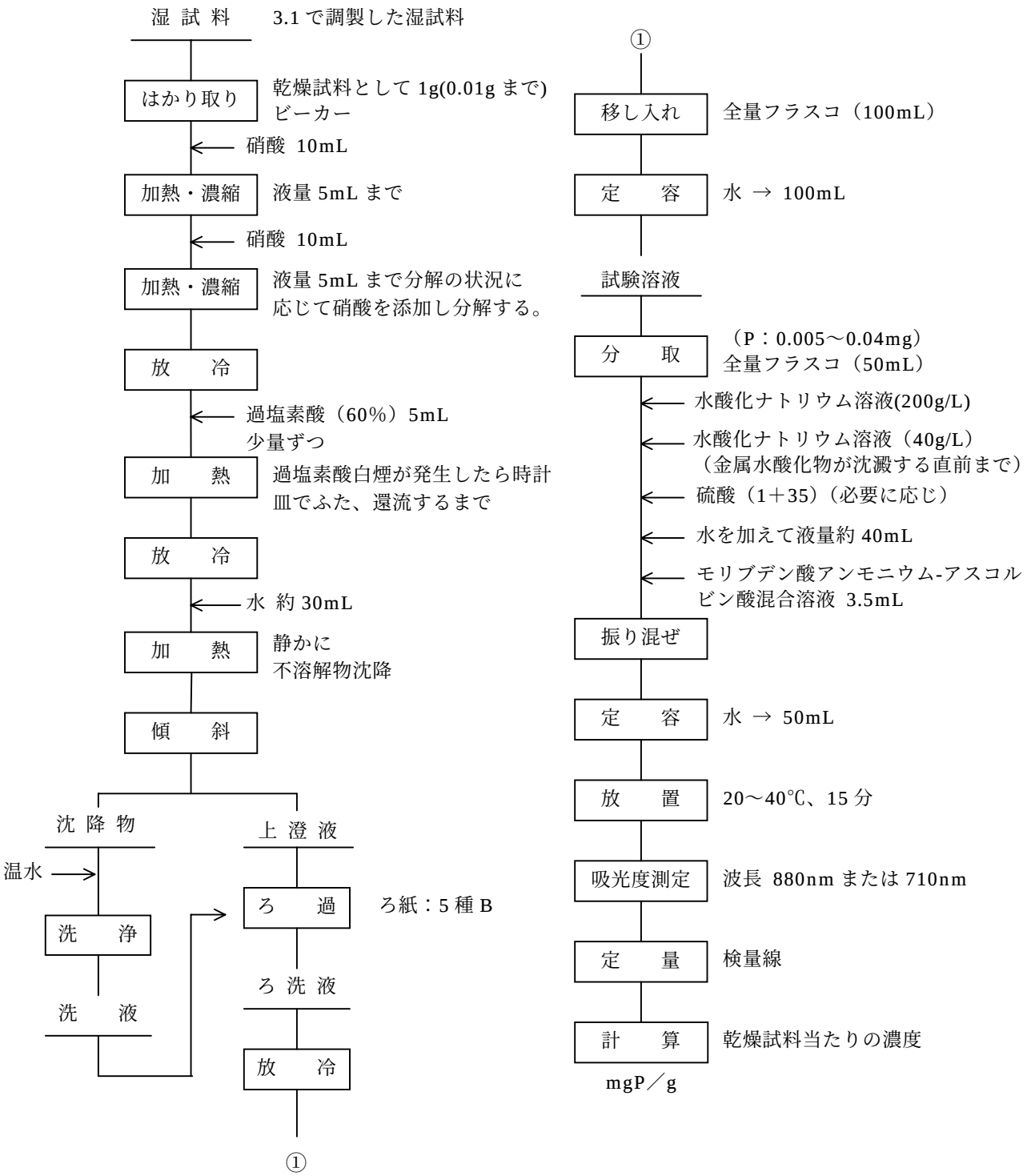
備考 2.　鉄(Ⅲ)0.03g 以上は、モリブデン青を退色させる。アスコルビン酸溶液の添加量を増せば妨害を抑制できる。

d)　定量及び計算

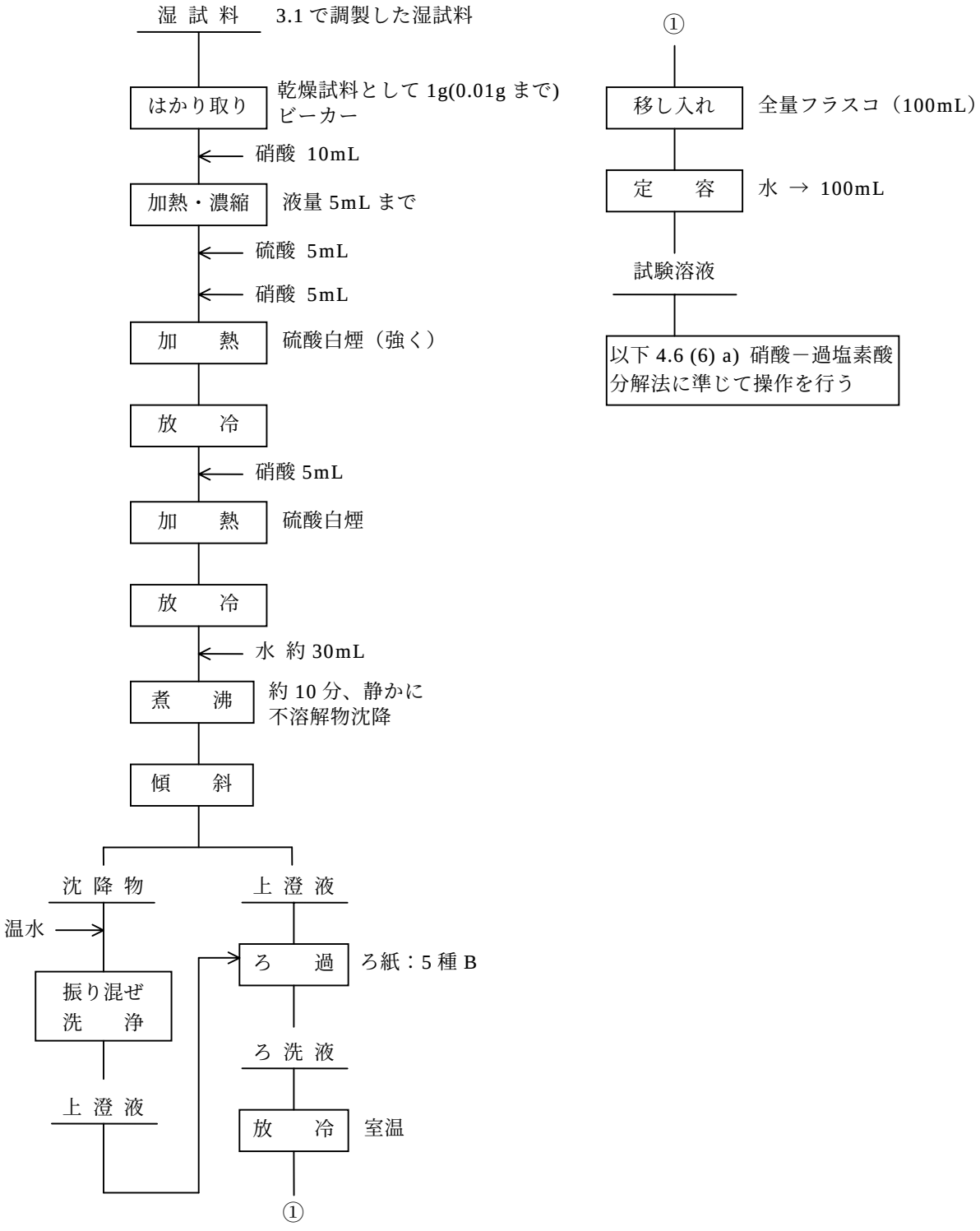
検量線からりんの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのりんの濃度(mgP/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　硝酸－過塩素酸分解法［モリブデン青吸光光度法］



b)　硝酸－硫酸分解法［モリブデン青吸光光度法］



4.7　全有機炭素（ＴＯＣ）

(1)　測定方法の概要

試料の前処理は、塩酸(1+11)を添加し、無機の炭酸塩と炭酸水素塩を二酸化炭素に換えて除去した後、全有機炭素を元素分析装置(ＣＨＮ分析計)(1)で測定する。

注(1)　試料を熱分解し、有機物を構成する主要元素である水素、炭素、窒素を定量的に水、二酸化炭素、窒素に変換し、これらを熱伝導度法によって検出する。検出方法には大きく分けて自己積分方式とガスクロマトグラフ方式がある。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するＡ3 の水または同等品。
b)　**塩酸(1+11)：**JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。
c)　**アセトアニリド(C:71.09%、N:10.36%)：**元素分析用
d)　**p－ニトロアニリン(C:52.17%、N:20.28%)：**元素分析用
e)　**スルファニル酸(C:41.6%、N:8.1%)：**元素分析用
f)　**酸化銅（ワイヤー）：**元素分析用
g)　**還元銅（ワイヤー）：**元素分析用
h)　**ヘリウム：**高純度ヘリウム(99.999%以上)
i)　**酸素：**高純度酸素(99.999%以上)
j)　**水素：**高純度水素(99.999%以上)

(3)　器具及び装置

a)　**乾燥器**
b)　**磁製乳鉢**
c)　**磁製乳棒**
d)　**ミル**
e)　**ふるい**
f)　**共栓付き遠沈管**
g)　**デシケーター**
h)　**天秤：**0.001mg の桁まで秤量できる天秤
i)　**遠心分離器**
j)　**元素分析計本体**

次に示す仕様であること。
試料の有機物質が、酸素あるいは空気気流中の燃焼炉で完全に二酸化炭素と水に分解すること。
乾燥重量当たりの有機炭素として、0.1mg/g を測定できること。

(4)　前処理操作

a)　**試料の作製**

①　**乾燥：**乾燥器（100～105℃設定）で乾燥する。
②　**粉砕：**磁製の乳鉢を使い粗く粉砕後、ミルで更に粉砕する。
③　**ふるい分け：**ふるいは 250μｍを用いる。250μｍに規定はなく、その程度に粉砕されていればよい（サンプリングによる誤差を考慮したもの）。スチロール棒瓶に、乾燥試料として保管する。

b)　**試料の前処理（炭酸塩除去）(2)**

①　(4)a)で作製した乾燥試料約 1g を磁製乳鉢、次にメノウの乳鉢で良くすりつぶし、10mL の共栓付遠沈管に入れ、再び 100～105℃で乾燥させた後、0.01mg の桁まではかり取る。あら

かじめ共栓付遠沈管の重量を測定しておく。

② 塩酸(1+11) 5mL を注意深く加え、超音波発生装置などを利用して良く混合する。フィルムシートでふたをして一晩放置する。無機態のものが飛散（例：貝中の炭酸カルシウムが二酸化炭素となる）、完全に有機態のみが残るまで、繰り返す。泡が出なくなるのを目安とする。

③ 放置後、二酸化炭素が発生しないことを確かめた後、遠心分離（2,500rpm、10 分）を行い、上澄水を捨てる。3mL の水を加え、振り混ぜて、遠心分離（2,500rpm、10 分）を行い、上澄水を捨てる。この操作を 2～3 回行い、塩酸を除去する。

④ 沈殿している泥を 100～105℃で乾燥した後、秤量し、塩酸処理による重量の減少量分を求める。乾燥した試料を良く混合し、測定に供する。

注(2) 炭酸カルシウムは 825℃で分解して二酸化炭素を発生する。内湾・外洋などの底質試料の場合は試料をあらかじめ希塩酸またはリン酸処理をして、無機性の炭酸塩を除去しておく必要がある。

(5) 測定

a) 測定条件

[装置]

分析装置は数種類あり、操作方法はそれぞれ異なっているので、それぞれの機種についての構造を良く理解したうえで、添付されている使用説明書に従って、測定前の諸調整、測定操作を行う。流路のガス漏れは直ちに測定に異常をもたらす。絶えず、ガス漏れに留意し、特に燃焼管、還元管または吸収管の交換した際は必ずガス漏れテストを行う。

30 分間はウォーミングアップする。

b) 検量線

装置の取扱説明書に従って、検量線（ブランクと標準物質）を作成する。例えば、アセトアニリド 0.1～6.0mg を 0.001mg の桁まで正確にはかり取り、測定を行って炭素量と指示値との関係線を作成する。底質の炭素量と窒素量の比率に近い標準物質を使用する。

c) 試料の測定

(4)b)の前処理試料の適量（10～100mg 程度）を 0.001mg の桁まで、サンプルボードまたはカプセルにはかり取る。

サンプルボードを、オートサンプラーに設置し、あるいは手動で分析装置により測定する。

カプセルの場合は、ピンセットを用いて、試料を包み込む。なるべく空隙に窒素が残らないようにし、オートサンプラーに設置し測定する。感度変化チェックサンプル、ブランク、（空試験）、試料 10 検体、3 重測定用試料、感度変化チェックサンプル、ブランクの順に測定を行い、感度変化チェックサンプルの変動が 20%以内であることを確認する。

３重測定で測定した場合は 3 回の平均値を報告値とする。

d) 計算

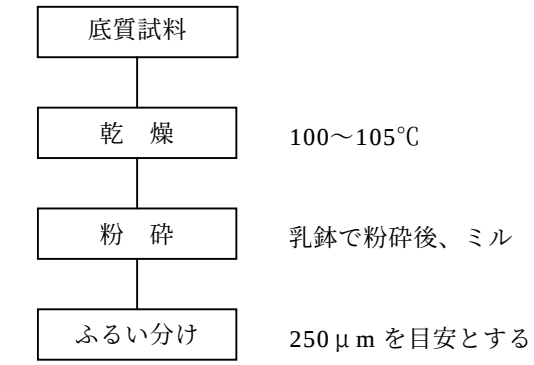
炭素量のパーセント値と、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの全有機炭素の濃度(mg/g)を算出する（全有機炭素の場合、酸処理における消失分も計算に組み込む）。

$$全有機炭素(mg/g) = (a-b) \times 10 \times \frac{W2}{W1}$$

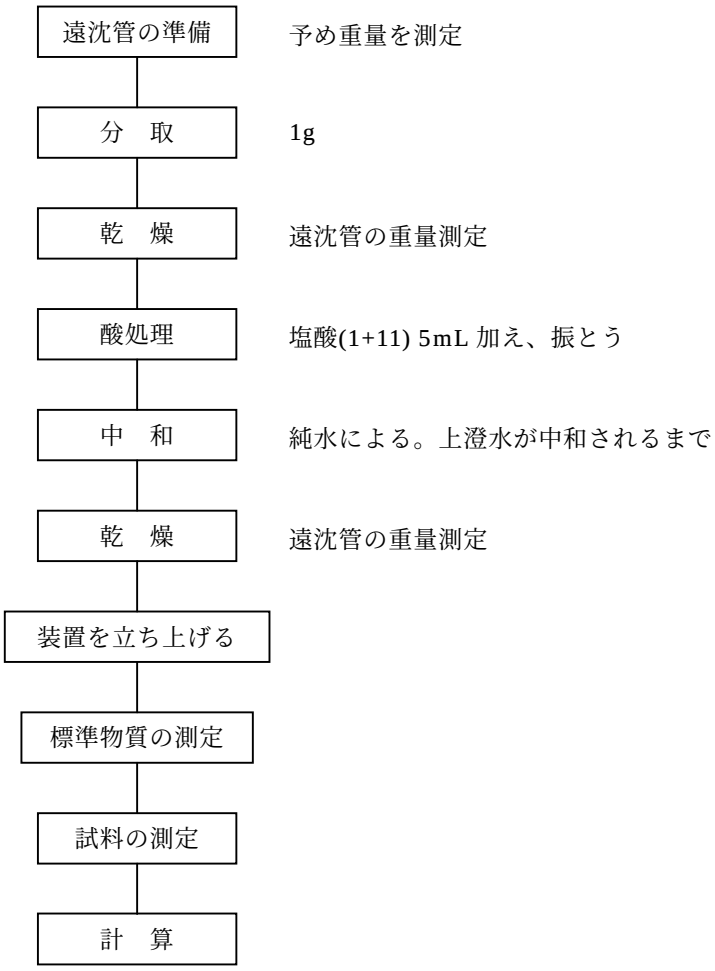
ここで、 a：前処理試料中の全有機炭素（%）
b：空試験の全有機炭素（%）
W1：前処理にかけた試料量(g)
W2：前処理後の試料量(g)

(6)　分析フローシート

a)　有機炭素（TOC）試料調製



b)　前処理・測定



4.8　シアン化合物

4.8.1　4－ピリジンカルボン酸－ピラゾロン吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に水 250mL を加え、りん酸で中和後、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加し、りん酸及び EDTA 溶液を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。その一部をとり、酢酸で中和した後、クロラミンＴ溶液を加えて塩化シアンとし、4－ピリジンカルボン酸－ピラゾロン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 または同等品。

b)　**フェノールフタレイン溶液(5g/L)：**JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 0.5g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)50mL に溶かし、水を加えて 100mL とする。

c)　**アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)：**JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム（スルファミン酸アンモニウム）10g を水に溶かして 100mL とする。

d)　**EDTA 溶液：**JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10g を水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を数滴加えて微アルカリ性とし、水を加えて 100mL とする。

e)　**りん酸：**JIS K 9005 に規定するもの。

f)　**酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)：**JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g に JIS K 8085 に規定するアンモニア水 35mL を加え、水で 100mL とする。

g)　**りん酸塩緩衝液(pH7.2)：**JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 17.8g を水約 300mL に溶かし、りん酸二水素カリウム溶液(200g/L)を pH7.2 になるまで加え、水で 500mL とする。

h)　**クロラミンＴ溶液(10g/L)：**JIS K 8318 に規定する p－トルエンスルホンクロロアミドナトリウム三水和物（クロラミン T）0.62g を水に溶かして 50mL とする。使用時に調製する。

i)　**4－ピリジンカルボン酸－ピラゾロン溶液：**JIS K 9548 に規定する 3－メチル－1－フェニル－5－ピラゾロン 0.3g を JIS K 8500 に規定する N,N－ジメチルホルムアミド 20mL に溶かす。別に 4－ピリジンカルボン酸 1.5g を水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)約 20mL に溶かし、塩酸(1+10)を滴加して pH を約 7 とする。両液を合わせ、水を加えて 100mL とする。この溶液は 10℃以下の暗所に保存し、20 日間以上経過したものは使用しない。

j)　**0.1mol/L 硝酸銀溶液：**JIS K 8550 に規定する硝酸銀 17g を水に溶かして褐色の全量フラスコ 1,000mL にとり、水を標線まで加える。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムを 600℃で約 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。NaCl 100%に対してその 1.169g をとり、小量の水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL をとり、水を加えて液量を約 50ml とし、デキストリン溶液[JIS K 8646 に規定するデキストリン水和物 2g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する]5mL 及び指示薬としてフルオレセインナトリウム溶液(2g/L)[JIS K 8830 に規定するウラニン(フルオレセインナトリウム)0.2g を水に溶かして 100mL とする]3、4 滴を加え、この 0.1mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、黄緑色の蛍光が消え、わずかに赤くなるときを終点とする。次の式によって 0.1mol/L 硝酸銀溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.005844}$$

ここで、 a：塩化ナトリウムの量(g)
b：塩化ナトリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L 硝酸銀溶液(mL)
0.005844：0.1mol/L 硝酸銀溶液 1mL の塩化ナトリウム相当量(g)

k)　シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)：JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 0.63g を少量の水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液(20g/L)2.5mL を加え、水で 250mL とする。この溶液は使用時に調製し、その濃度は、次の方法で求める。

この溶液 100mL をとり、指示薬として *p*－ジメチルアミノベンジリデンロ－ダニンのアセトン溶液(0.2g/L)［JIS K 8495 に規定する *p*－ジメチルアミノベンジリデンロダニン｛5－(4－ジメチルアミノベンジリデン)－2－チオキソ－4－チアゾリジノン｝20mg を JIS K 8034 に規定するアセトン 100mL に溶かす。］0.5mL を加え、0.1mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、溶液の色が黄から赤になったときを終点とする。次の式によってシアン化物イオン標準液の濃度(mgCN⁻/mL)を算出する。

$$C = a \times f \times 5.204 \times \frac{1}{100}$$

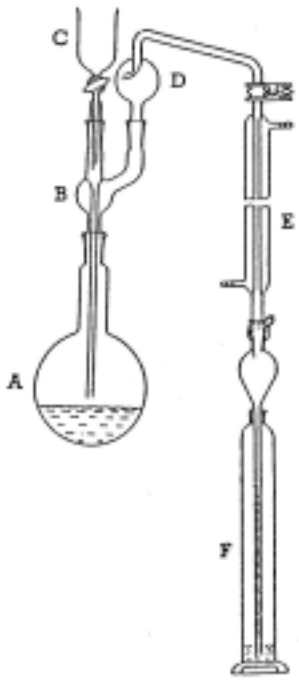
ここで、C：シアン化物イオン標準液(mgCN⁻/mL)
a：滴定に要した 0.1mol/L 硝酸銀溶液(mL)
f：0.1mol/L 硝酸銀溶液のファクター
5.204：0.1mol/L 硝酸銀溶液 1mL のシアン化物イオン相当量(mg)

l)　シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL)：シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に入れ、水酸化ナトリウム溶液(20g/L)100mL を加えた後、水を標線まで加える。その 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。この溶液の濃度は、シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)の濃度から算出する。

(3)　装置

a)　蒸留装置：図 4.8－1 に示す。

b)　分光光度計



A：蒸留フラスコ 500mL
B：連結導入管
C：注入漏斗
D：トラップ球
E：冷却器
F：共栓メスシリンダー200mL（または 100mL）

図 4.8－1 蒸留装置（一例）

(4)　前処理操作

a)　試験溶液の作製

①　湿試料 5～10[(1)]g を 0.01g の桁まで蒸留フラスコ 500mL にはかり取り、水 250mL を加える。

②　指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)数滴を加える。アルカリの場合は、溶液の赤い色が消えるまでりん酸で中和する。

③　次にアミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)1mL を加える[(2)]。

④　蒸留フラスコを接続し、受器には共栓メスシリンダー200mL を用い、これに水酸化ナトリウム溶液(20g/L)20mL を入れ、冷却管の先端を受液中に浸す。

⑤　蒸留フラスコにりん酸 10mL を加え、次に EDTA 溶液 20mL[(3)]を加える。

⑥　数分間放置した後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度 2～3mL/min で蒸留する[(4)(5)]。

受器の液量が約 150mL になったら、冷却管の先端を内溶液から離して蒸留を止める。冷却管の内外を少量の水で洗い、洗液は留出液と合わせる。

⑦　酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)10mL[(6)]を留出液に加え、良く振り混ぜた後、水を標線まで加えて振り混ぜ、約 30 分間放置する[(7)]。

⑧　ろ紙 5 種 C でろ過する。

⑨　ろ液 100mL を蒸留フラスコ 500mL にとり、水 150mL を加え、指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)数滴を加え、りん酸で中和する。

⑩　受器として共栓メスシリンダー100mL を用い、④と同様に操作する。

⑪　⑤と同様に操作する。

⑫　⑥と同様に操作し、留出液が 90mL になるまで蒸留する。

⑬　水を標線まで加えて振り混ぜ、これを試験溶液とする。

注(1)　水質試験では、採取後直ちにアルカリ性として、シアン化合物を固定するが、底質試料に同様の処理を行うと、シアン化合物が液相に移行し損失するおそれがあるので、現地処理をせず、試料は 0～10℃の冷蔵庫に保存し、できるだけ速やかに試験する。

注(2)　亜硝酸イオンが共存すると、EDTA と反応してシアン化合物が生成する。アミド硫酸アンモニウム溶液は亜硝酸イオンの妨害を除くために添加する。100g/L 溶液 1mL は亜硝酸イオン約 35mg に対応する。

注(3)　底質中のシアン化合物は多くの金属イオンと反応して金属錯体として存在している場合が多い。EDTA はこのような金属イオンをマスキングする。金属イオンが多い場合は EDTA 溶液の添加量を増やす。

注(4)　留出速度が早いとシアン化水素が完全に留出しないので、3mL/min 以上にしない。

注(5)　蒸留中、冷却管の先端は常に液面下 15mm に保つようにする。

注(6)　留出液中に硫化物イオンが共存すると、ピリジン－ピラロゾン法等の吸光光度法で負の誤差を生じるので、酢酸亜鉛アンモニア溶液を加えて沈殿除去する。この溶液(100g/L)1mL は硫化物イオン約 14mg に相当する。

注(7)　硫化亜鉛の白色沈殿と共に、水酸化亜鉛の白色沈殿が生じる。水酸化亜鉛の沈殿生成により溶液の pH が低下し、更に沈殿が生成するので、しばらく放置する。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：638nm

b)　検量線

シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL) 0.5～9mL を全量フラスコ 50mL に段階的にとり、水を加えて約 10mL とし、(5)c)②～⑤の操作を行って吸光度を測定し、シアン化物イオンの量と吸光度の関係線を作成する。

c)　測定

①　(4)で作製した試験溶液の適量（25mL 以下、CN^-として 0.5～9μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

②　指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)1 滴を加え、静かに振り混ぜながら酢酸(1+8)を滴加して中和した後、りん酸塩緩衝液(pH7.2)10mL[8]を加え、密栓して静かに振り混ぜる。

③　クロラミン T 溶液(10g/L)0.5mL を加え、直ちに密栓して静かに振り混ぜ、約 5 分間放置する。

④　4－ピリジンカルボン酸－ピラゾロン溶液 10mL を加え、更に水を標線まで加え、密栓して静かに振り混ぜた後 25±2℃の水浴中に 30 分間放置する[9]。

⑤　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 638nm 付近の吸光度を測定する。

⑥　空試験として水 10mL を全量フラスコ 50mL にとり、りん酸塩緩衝液(pH7.2)10mL を加えた後、③～⑤の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

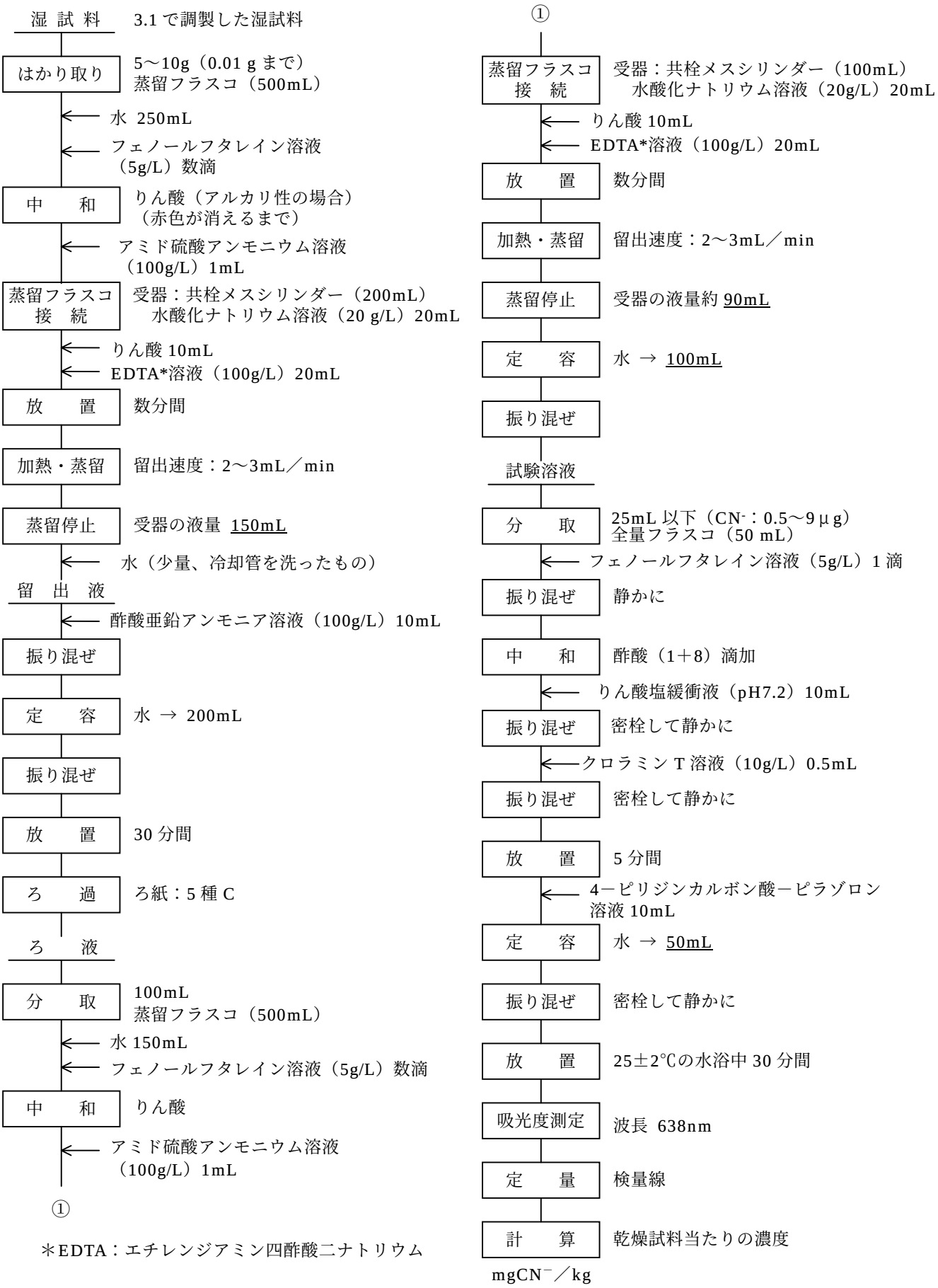
d)　定量及び計算

検量線からシアン化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのシアン化合物の濃度(mgCN^-/kg)を算出する。

注(8)　発色時の pH は 7～8 の範囲に入らなければならない。

注(9)　20℃以下では、十分に発色せず、また 30℃以上では発色も早いが退色も早くなる。

(6)　分析フローシート



＊EDTA：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム

4.8.2　ピリジン－ピラゾロン吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に水 250mL を加え、りん酸で中和後、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加し、りん酸及び EDTA 溶液を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。その一部をとり、酢酸で中和した後、クロラミンＴ溶液を加えて塩化シアンとし、ピリジン－ピラゾロン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 または同等品。

b)　**フェノールフタレイン溶液(5g/L)：**4.8.1(2)b)と同じ。

c)　**アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)：**4.8.1(2)c)と同じ。

d)　**EDTA 溶液：**4.8.1(2)d)と同じ。

e)　**りん酸：**4.8.1(2)e)と同じ。

f)　**酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)：**4.8.1(2)f)と同じ。

g)　**りん酸塩緩衝液(pH6.8)：**JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 17.0g と JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム（無水）17.8g を水に溶かして 500mL とする。

h)　**クロラミン T 溶液(10g/L)：**4.8.1(2)h)と同じ。

i)　**ピリジン－ピラゾロン溶液：**JIS K 9548 に規定する 3－メチル－1－フェニル－5－ピラゾロン 0.25g を 75℃の温水 100mL に溶かして室温まで冷却する（完全に溶けなくても差し支えない）。これにビス(3－メチル－1－フェニル－5－ピラゾロン)0.02g をピリジン 20mL に溶かした液を加えて混ぜる。使用時に調製する。

j)　**シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL)：**4.8.1(2)l)と同じ。

(3)　装置

a)　**蒸留装置：**4.8.1(3)a)と同じ。

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.8.1(4)a)①～⑬の操作を行い、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

分析波長：620nm

b)　**検量線**

シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL) 0.5～9mL を全量フラスコ 50mL に段階的にとり、水を加えて約 10mL とし、(5)c)②～⑦の操作を行って、シアン化物イオンの量と吸光度の関係線を作成する。

c)　**測定**

①　(4)で作製した試験溶液の適量（25mL 以下、CN⁻として 0.5～9μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

②　指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)を 1 滴加え、静かに振り混ぜながら溶液の赤い色が消えるまで酢酸(1+8)を滴加する。

③　りん酸塩緩衝液(pH6.8)10mL を加え[10]、密栓して静かに振り混ぜる。

④　これにクロラミン T 溶液(10g/L)0.25mL を加え、直ちに密栓して静かに振り混ぜ、約 5 分間放置する。

⑤　ピリジン－ピラゾロン溶液 15mL を加え、更に水を標線まで加え、密栓して静かに振り混ぜる。

⑥　25±2℃の水浴中に約 30 分間(11)浸し、溶液の色が薄い紅から紫を経て安定な青になるまで発色(12)させる。

⑦　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 620nm 付近の吸光度を測定する。

⑧　空試験として水 10mL を全量フラスコ 50mL にとり、③～⑦の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

注(10)　前処理して得られたシアン化物イオン溶液の pH は約 13 になっており、この溶液 10mL を中和するのに必要な酢酸(1+8)は約 0.5mL で、これにりん酸塩緩衝液(pH6.8)10mL を加えると pH6.8 になる。発色時の pH は 5～8 の範囲にはいらなければならない。

注(11)　20℃以下では、十分に発色せず、また 30℃以上では発色も早いが退色も早くなる。

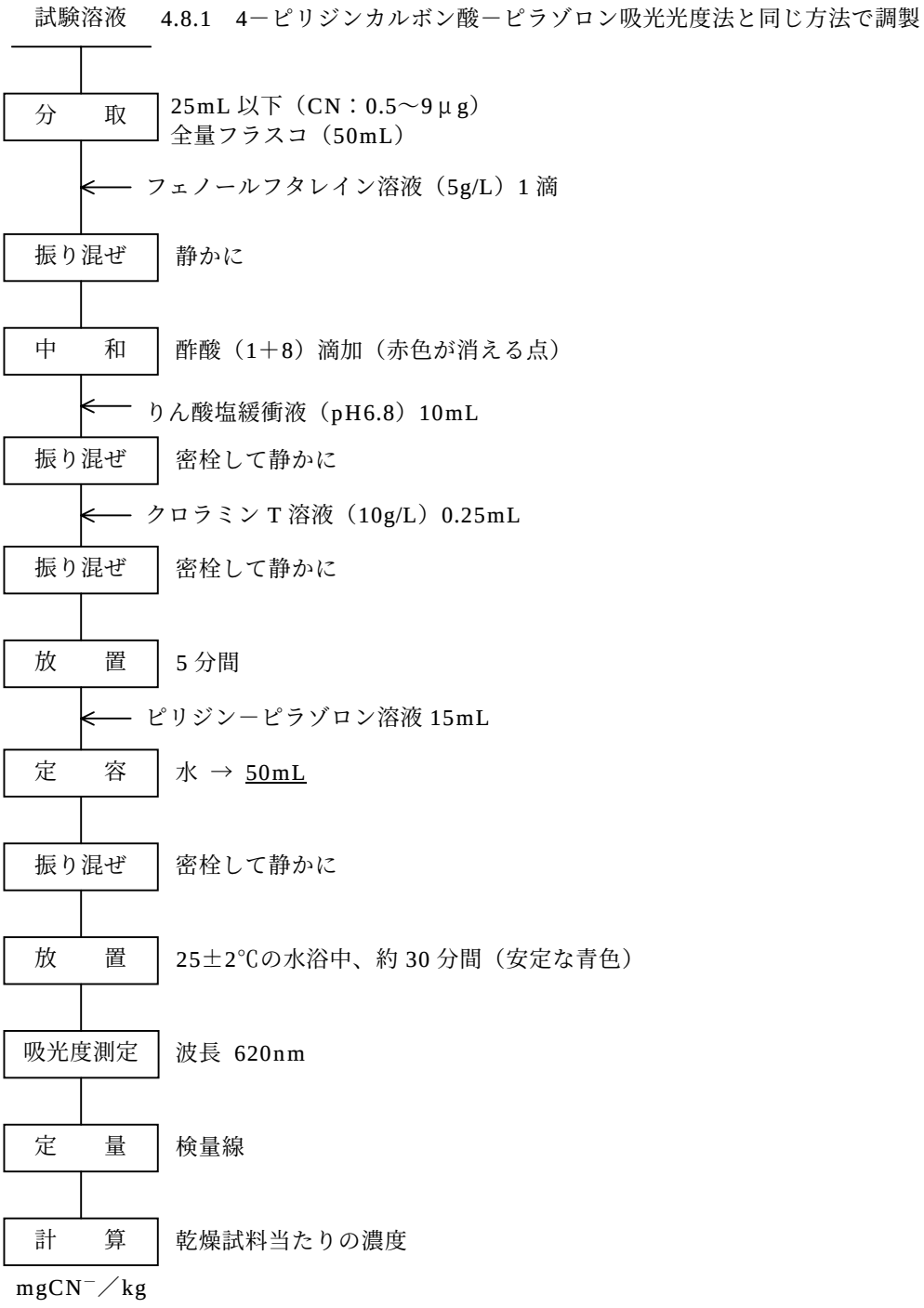
注(12)　この条件で発色した場合は、発色後約 1 時間は安定である。

d)　定量及び計算

検量線からシアン化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのシアン化合物の濃度(mgCN^-/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は 4.8.1(6)にフローを示し、測定は以下にフローを示す。



4.9　ふっ素化合物

4.9.1　ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素化合物をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、留出液をランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**過塩素酸**(1)：JIS K 8223 に規定するものを、加熱して白煙を発生させた後、放冷したもの。

c)　**りん酸：**JIS K 9005 に規定するもの。

d)　**二酸化けい素：**JIS K 8885 に規定する二酸化けい素で粒径 100～150μm のもの(2)。

e)　**ランタン－アリザリンコンプレキソン溶液：**市販のアルフッソン（商品名）を用いる場合は、その 2.5g を水に溶かし 50mL とする。使用時に調製する。

ランタン－アリザリンコンプレキソン溶液を調製する場合は次のようにする。アリザリンコンプレキソン(1,2－ジヒドロキシアントラキノン－3－イルメチルアミン－N,N－二酢酸二水和物) 0.192g を、アンモニア水(1+10)4mL と酢酸アンモニウム溶液(200g/L)4mL に溶かし、これを酢酸ナトリウム溶液（JIS K 8371 に規定する酢酸ナトリウム三水和物 41g を水 400mL に溶かし、JIS K 8355 に規定する酢酸 24mL を加えたもの）中にかき混ぜながら加える。この溶液をかき混ぜながら JIS K 8034 に規定するアセトン 400mL を徐々に加え、更にランタン溶液［酸化ランタン(Ⅲ)0.163g を塩酸(1+5)10mL に加熱溶解したもの］を加えてかき混ぜる。放冷後、酢酸または JIS K 8085 に規定するアンモニア水で pH を約 4.7 に調節し、水を加えて 1L とする。なお、この溶液も使用時に調製し、保存できないので必要量に合わせて量を加減するとよい。

f)　**ふっ化物イオン標準液（0.1mgF^-/mL）：**JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のふっ化ナトリウムを白金皿または白金るつぼにとり、500℃で約１時間加熱し、デシケーター中で放冷する。ふっ化ナトリウム 100%純度に対し、その 0.221g をはかり取り、少量の水に溶かし、メスフラスコ 1L に入れ、水を標線まで加える。ポリエチレン瓶に入れて保存する。または JIS K 0030 に規定するふっ化物イオン標準液の F^-100 を用いる。

g)　**ふっ化物イオン標準液（2μgF^-/mL）：**ふっ化物イオン標準液(0.1mgF^-/mL)10mL をメスフラスコ 500mL にとり、水を標線まで加える。

h)　**アセトン：**特級試薬

注(1)　過塩素酸の代わりに硫酸を用いてもよい。加熱して盛んに白煙を発生させた後、放冷したものを使用する。

注(2)　結晶質のものを用いる。品質がわからない場合には、白金るつぼ中で 1,150℃以上で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷したものを用いる。この場合ふっ化物イオン標準液(2μg F^-/mL)10mL をとり蒸留操作を行って回収率を確認する。

(3)　器具及び装置

a)　**水蒸気蒸留装置**

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

a)　湿試料 2～5g を 0.01g の桁まで蒸留フラスコにはかり取り、水 40mL、りん酸 1mL 及び過塩素酸(3)40mL を加える。

b)　この蒸留フラスコに二酸化けい素 1g を加え、蒸留器の各部分を連結したのち、直接加熱す

る。

c) 蒸留フラスコの液温が約 140℃になってから水蒸気を通じ始め、蒸留温度 145±5℃を保つように炎を調節する(4)。

d) 留出速度を 3～5mL/min に調整し、留出液量が約 220mL となったところで蒸留を止める。

e) 留出液の pH を測定し、pH が 5.0～6.0 となるよう水酸化ナトリウム溶液(40g/L)を加え調整する(5)。

f) 水を加え 250mL とし、良く混ぜ、これを試験溶液とする。

注(3) 水蒸気蒸留において使用する酸としては、硫酸あるいは過塩素酸が用いられているがカルシウムの多い試料のときは過塩素酸のほうが回収率が良いとされている。

注(4) アルミニウム塩類が多い場合は、ふっ素の留出が困難になるためりん酸を加えておく。底質中にはアルミニウムが多量に含まれており、また、アルミニウムはふっ素の測定において影響の大きい妨害イオンであるので、りん酸添加水蒸気蒸留により分離する必要がある。

注(5) 添加した過塩素酸の一部が、水蒸気蒸留で流出することがあるので、留出液の pH 調整は必ず行う。

(5) 測定

a) 測定条件

分析波長：620 nm 付近

b) 検量線

ふっ化物イオン標準液(2μg F^-/mL)を 2～25mL の範囲で段階的に(F^-として 4～50μg)とり、(5)c)②～④の操作を行って吸光度を測定し、ふっ化物イオンの量と吸光度との関係線を作成する。

c) 試料の測定

① 試験溶液 30mL 以下の適量(F^-として 4～50μg を含む)を全量フラスコ 50mL に取る。

② アルフッソン溶液 5mL とアセトン 10mL を加え、更に水を標線まで加えて振り混ぜ、1 時間放置する。または、ランタン－アリザリンコンプレキソン溶液 20mL を加え、更に水を標線まで加えて振り混ぜ、1 時間放置する。

③ 別に、水 30mL を全量フラスコに取り、②の操作を行う。

④ 試料について②で得た溶液の一部を吸収セルに移し、③の溶液を対照液として波長 620nm 付近の吸光度を測定する。

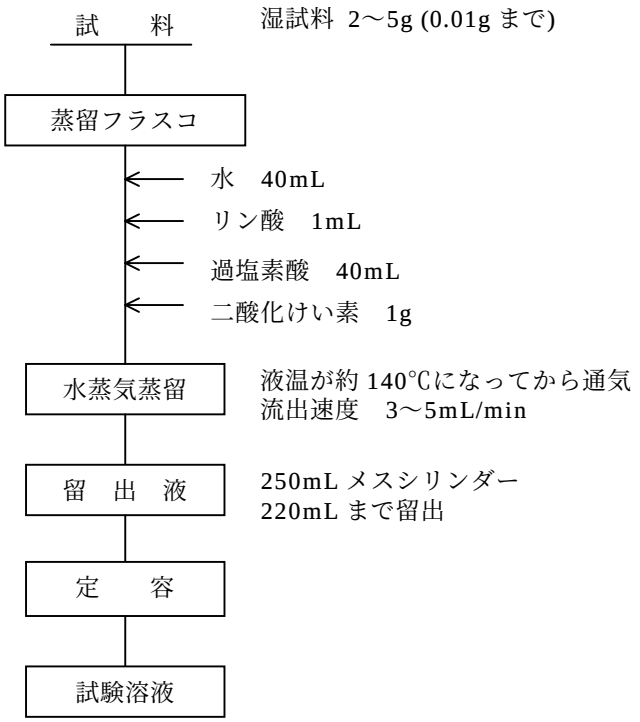
d) 定量及び計算

検量線から試料中のふっ化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

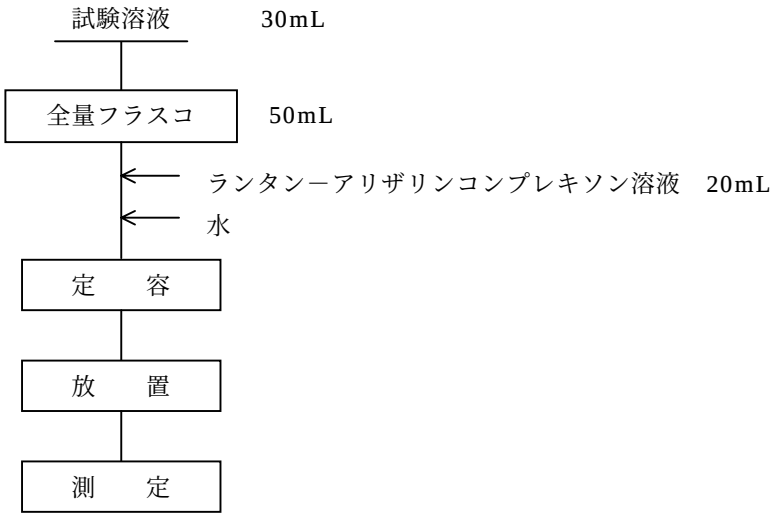
(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は a)に、測定は b)にそれぞれフローを示す。

a)　試料の作製



b)　ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法



4.9.2　イオン電極法

(1)　測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、留出液のふっ化物イオンをイオン電極法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するA3 の水または同等品。

b)　**過塩素酸：**4.9.1(2)b)による。

c)　**りん酸：**4.9.1(2)c)による。

d)　**二酸化けい素：**4.9.1(2)d)による。

e)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。

f)　**緩衝液[6]：**JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g と JIS K 8284 に規定するくえん酸水素二アンモニウム 1g とを水 500mL に加えて溶かし、JIS K 8355 に規定する酢酸 50mL を加え、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を滴加して、pH 計で pH5.2 に調整した後、水を加えて 1L とする。

g)　**ふっ化物イオン標準液(0.1mgF^-/mL)：**4.9.1(2) f)による。

h)　**ふっ化物イオン標準液(10μgF^-/mL)：**ふっ化物イオン標準液(0.1mgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

i)　**ふっ化物イオン標準液(1μgF^-/mL)：**ふっ化物イオン標準液(10μgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

j)　**ふっ化物イオン標準液(0.1μgF^-/mL)：**ふっ化物イオン標準液(1μgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(6)　緩衝液として、次の組成のものを使用してもよい。

- 水 500mL に JIS K 8355 に規定する酢酸 57mL、JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g、1,2－シクロヘキサンジアミン四酢酸一水和物 4g を加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を滴加し、pH 計を用いて pH を 5.0～5.5 に調節した後、水を加えて 1L とする。
- 水 500mL に JIS K 8355 に規定する酢酸 57mL、JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g、JIS K 8288 に規定するくえん酸三ナトリウム二水和物 0.3g を加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を加え、pH 計を用いて pH を 5.0～5.5 に調節した後、水を加えて 1L とする。

(3)　器具及び装置

a)　**水蒸気蒸留装置**

b)　**イオン濃度計または電位差計：**目盛り 0.1mV の高入力抵抗電位差計あるいは電位差の読みとれる pH 計も使用可能。

c)　**ふっ化物イオン電極（固体膜電極）**

d)　**参照電極：**二重液絡形（または塩橋）参照電極（ダブルジャンクションのスリーブ形参照電極またはセラミックス形参照電極で抵抗の小さいもの。）内筒液には塩化カリウム溶液（3mol/L～飽和）を入れる。外筒液には塩化カリウム溶液（3mol/L～飽和）または硝酸カリウム溶液（100g/L）を入れる。

e)　**マグネチックスターラー：**回転による発熱で液温に変化を与えないもの。温度変化を避けるため、外套部に例えば、25℃の恒温水を流せる二重ビーカーを使用すると便利である。

(4)　前処理操作

4.9.1(4)a)～f)の操作を行い、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

b)　検量線

①　ふっ化物イオン標準液(0.1μgF⁻/mL)100mL をビーカー200mL にとり、緩衝液(pH5.2)10mL を加える(7)。

②　これに、ふっ化物イオン電極(8)(9)と参照電極(10)(11)とを浸し、マグネチックスターラー(12)を用いて、泡が電極に触れない程度に強くかき混ぜる(13)。

③　液温をはかり、電位差計で電位を測定する(14)。

④　ふっ化物イオン標準液(1μgF⁻/mL)100mL、ふっ化物イオン標準液(10μgF⁻/mL)100mL、ふっ化物イオン標準液(0.1mgF⁻/mL)100mL をそれぞれビーカー200mL にとり、緩衝液(pH5.2)10mL を加える。それぞれのふっ化物イオン標準液(1μgF⁻/mL～0.1mgF⁻/mL)の液温を③での液温の±1℃に調節し(14)、②及び③の操作を行って電位を測定する(15)。

⑤　片対数方眼紙の対数軸にふっ化物イオン濃度を、均等軸に電位をとり、ふっ化物イオン濃度と電位の関係線を作成する(15)。

注(7)　酢酸緩衝液(pH5.2)は、測定時において pH を約 5.2 に調節し、イオン強度を一定にするためのものである。

注(8)　ふっ化物イオン電極は、使用時にふっ化物イオン標準液(0.1μgF⁻/mL)に浸し、指示値が安定してから電位を測定する。

注(9)　ふっ化物イオン電極の感応膜に傷がつくと、検量線のこう配（電位こう配）が小さくなり、応答速度も遅くなるので注意する。

また、ふっ化物イオン電極の感応膜が汚れると、応答速度が遅くなるので、エタノール(95)を含ませた脱脂綿または柔らかい紙で汚れをふきとり、水で洗浄する。

注(10) 参照電極は抵抗の小さいものを選ぶ。一般にスリーブ形、セラミックス形を用いる。

スリーブ形は、抵抗も小さく最適であるが、スリーブを締め過ぎると抵抗が大きくなり、緩すぎると外筒液の流出が多くなるので、適度の締付けが必要である。

セラミックス形は抵抗の大きい製品もあるので、イオン電極用を用いる。セラミックス形は乾燥したり、汚れると抵抗が大きくなるので注意する。

参照電極は、いずれの場合も外筒液と同じ溶液中に浸しておく。スリーブ形は使用時にスリーブの締付けを調節する。

注(11) 内筒液及び外筒液に塩化カリウム飽和溶液を使用する場合には、液温が低下すると塩化カリウムの結晶が析出し、固着して抵抗が大きくなることがあるので注意する。

注(12) マグネチックスターラーを長時間使用すると、発熱して液温に変化を与えることがあるので、液温の変化に注意する。

注(13) かき混ぜ速度で電位差計の指示が不安定になる場合には、参照電極の抵抗が大きくなっていることが多い。

注(14) ふっ化物イオン電極の応答時間は、液温 10～30℃の場合には、ふっ化物イオンの濃度が 0.1μgF⁻/mL で約 1 分間、1μgF⁻/mL 以上では約 30 秒間である。

注(15) ふっ化物イオン標準液(1μgF⁻/mL)とふっ化物イオン標準液(0.1mgF⁻/mL)との電位の差は、110～120mV(25℃)の範囲に入り、ふっ化物イオンの濃度 0.1μgF⁻/mL～0.1mgF⁻/mL の間の検量線は直線になる。

c)　試料の測定

試験溶液 100mL をビーカー200mL にとり緩衝液(pH5.2)10mL を加え、液温を検量線作成時の

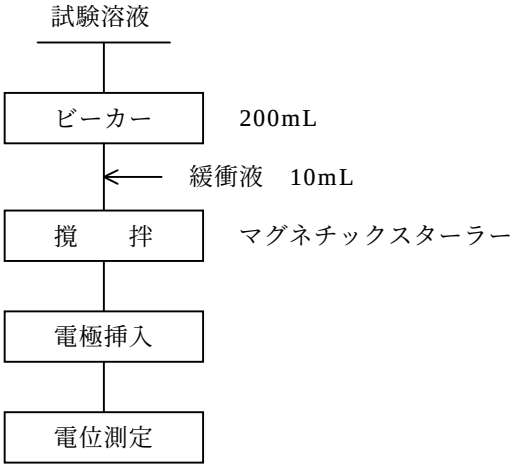
液温の±1℃に調節し、b)①、②の操作を行う。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

試験溶液の調製は 4.9.1(6)a)に、測定は以下にフローを示す。



4.9.3　イオンクロマトグラフ法

(1)　測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、留出液のふっ化物イオンをイオンクロマトグラフで測定する。

(2)　試薬

a)　**水：**JIS K 0557 に規定するA3 の水または同等品。

b)　**過塩素酸：**4.9.1(2)b)による。

c)　**りん酸：**4.9.1(2)c)による。

d)　**二酸化けい素：**4.9.1(2)d)による。

e)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：**4.9.2(2)e)による。

f)　**溶離液：**溶離液は装置の種類、分離カラムに充てんした陰イオン交換体の種類によって異なるので、あらかじめ陰イオン混合標準液を用いて操作を行い、分離状況を確認する。

分離の状況が良い溶離液を選択する。

標準的な溶離液の調製方法の一例を次に示す。

サプレッサを用いる場合の例

[炭酸水素ナトリウム溶液(1.7mmol/L)－炭酸ナトリウム溶液(1.8mmol/L)]：JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.143g と JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.191g を水に溶かして 1L とする。

[炭酸水素ナトリウム溶液(0.3mmol/L)－炭酸ナトリウム溶液(2.7mmol/L)]：JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.025g と JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.286g を水に溶かして 1L とする。

サプレッサを用いない場合の例

[グルコン酸カリウム溶液(1.3mmol/L)－四ほう酸ナトリウム溶液(1.3mmol/L)－ほう酸溶液(30mmol)－アセトニトリル溶液(100g/L)－グリセリン溶液(5g/L)]：グルコン酸カリウム　0.31g、JIS K 8866 に規定する四ほう酸ナトリウム十水和物 0.50g、JIS K 8863 に規定するほう酸 1.86g、JIS K 8032 に規定するアセトニトリル 100g(128mL)、JIS K 8295 に規定するグリセリン 5g(4mL)を水に溶かして 1L とする。

[フタル酸溶液(2.5mmol/L)－2－アミノ－2－ヒドロキシメチル－1,3－プロパンジオール溶液(2.4mmol/L)]：フタル酸 0.415g、JIS K 9704 に規定する 2－アミノ－2－ヒドロキシメチル－1,3－プロパンジオール[トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン] 0.291g を水に溶かして 1L とする。

g)　**再生液：**再生液はサプレッサを用いる場合に使用するが、あらかじめ分離カラムと組み合わせて溶離液同様、事前に操作を行い、適切な再生液を選択する。標準的な再生液の調製方法を示す。

①　**[硫酸(15mmol/L)]：**硫酸(0.5mol/L)[(16)]30mL を水で 1L とする。

②　**[硫酸(25mmol/L)]：**硫酸(0.5mol/L) 50mL を 1L とする。

h)　**ふっ化物イオン標準液(0.1mgF^-/mL)：**4.9.1(2) f)による。

i)　**ふっ化物イオン標準液(25μgF^-/mL)：**ふっ素イオン標準原液(0.1mgF^-/mL)25mL をメスフラスコ 100mL にとり水を標線まで加える。市販のイオンクロマトグラフ用陰イオン混合標準液を使用してもよい。

陰イオン標準混合液は、カラムの種類及び溶離液の種類により、また測定対象イオンと試料中の濃度などにより、混合濃度の比率を変え使用したほうがよい。

注(16) 硫酸 30mL を少量ずつ水 500mL 中に加え、冷却後水で 1L とする。

(3)　器具及び装置

a)　蒸留装置

b)　ろ過装置

c)　シリンジ：容量 1～2mL

d)　イオンクロマトグラフ：イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサ(17)を組み合わせた方式のものと、分離カラム単独の方式のもののいずれでもよいが、以下の条件をみたすもので、ふっ化物イオンが分離定量できるもの。

①　分離カラム：ステンレス鋼製または合成樹脂製(18)のものに強塩基性陰イオン交換体（表層被覆形または全多孔性シリカ形）を充てんしたもの。

②　検出器：電気伝導度検出器

注(17) 溶離液中の陽イオンを水素イオンに交換するためのもので、溶離液中の陽イオンの濃度に対して十分なイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜（膜形、電気透析形がある）または同様な性能をもった陽イオン交換体を充てんしたもの。再生液と組み合わせて用いる。ただし、電気透析形の場合は、再生液として検出器からの流出液（検出器から排出される溶液）を用いる。

注(18) 例えば、四ふっ化エチレン樹脂製、ポリエーテルエーテルケトン製などがある。

(4)　前処理操作

4.9.1(4)a)～f)の操作を行い、試験溶液を作製する。

(5)　測定

a)　測定条件

b)　検量線

①　ふっ化物イオン標準液(25μgF⁻/mL)0、0.2～60mL を段階的に全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。この溶液について c)①～③の操作を行ってそれぞれのふっ化物イオンに相当するピークについて、指示値(ピーク高さまたはピーク面積)を読み取る。

②　別に、空試験として水について c)①～③の操作を行ってそれぞれのふっ化物イオンに相当する指示値を補正した後、ふっ化物イオン(F^-)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1～2mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。

②　前処理を行った試料の一定量（例えば、50～200μL の一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。

③　クロマトグラム上のふっ化物イオンに相当するピークについて指示値を読み取る。

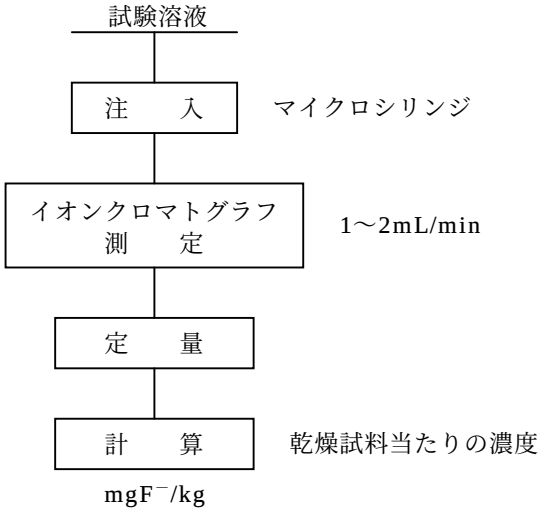
④　試料を薄めた場合には、空試験として試料と同量の水について、①～③の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの ふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

試験溶液の作製は 4.9.1(6)a)に、測定は以下にフローを示す。



4.10　ヘキサン抽出物質

(1)　測定方法の概要

風乾試料をヘキサンでソックスレー抽出を行い、80℃で揮散させて残留する物質の質量をはかってヘキサン抽出物質を定量する。

(2)　試薬

a)　**ヘキサン：**JIS K 8848 に規定するもの。

b)　**硫酸ナトリウム：**JIS K 8987 に規定するもの。

(3)　器具及び装置

a)　**ソックスレー抽出器**

b)　**連結管及びリービッヒ冷却管**

c)　**マントルヒーター：**80±5℃に温度調節できるもの。

d)　**加熱板：**80±5℃に温度調節できるもの。

e)　**蒸発容器：**アルミニウムはく皿、白金皿、ビーカー(できるだけ質量の小さいもの)。使用前にヘキサンで良く洗い、80℃±5℃で約 30 分加熱し、デシケーター中で放冷した後、質量を 0.0001g の桁まで測定しておく。

f)　**乾燥器：**80±5℃に温度調節できるもの。

g)　**精密天秤：**0.0001g の桁まで秤量できるもの。

(4)　測定

a)　**試験操作**

①　3.2 風乾試料 20～30g を円筒ろ紙に 0.01g の桁まではかり取り、ソックスレー抽出器にセットする。

②　ヘキサンで 5～6 時間抽出を行い、1 夜放置する。

③　抽出液を 500mL の三角フラスコに入れ硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥する。

④　脱水乾燥した抽出液を蒸留フラスコに移し入れ、連結管及びリービッヒ冷却管を接続して、マントルヒーターの温度を 80℃に調節し、毎秒 1 滴の留出速度で蒸留する。

⑤　蒸留フラスコ内の液量が約 2mL になるまで蒸留を続け濃縮する。

⑥　濃縮液を、重量既知の蒸発容器に移し、更に蒸留フラスコを少量のヘキサンで洗浄し、蒸発容器に合わせる。

⑦　蒸発容器のヘキサンを約 80℃に保った加熱板の上で揮発させる。

⑧　蒸発容器を乾燥機にいれ 80℃±5℃で 30 分加熱する。

⑨　デシケーター中で約 30 分間放冷後、その重量を 0.0001g の桁まで測定する。

⑩　空試験として、空の円筒ろ紙を用い、この試験に使用したと同量のヘキサンを加え、①～⑨までの操作を行い、残留物の重量を求める。

b)　**計算**

別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのヘキサン抽出物質の濃度(mg/g)を算出する。

$$\text{ヘキサン抽出物質(mg/g)} = (a - b) \times \frac{1000}{W}$$

ここで、 a：試験操作におけるヘキサン抽出物質の重量(g)

b：空試験におけるヘキサン抽出物質の重量(g)

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(5)　分析方法フローシート